

4/7/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015161035

WPI Acc No: 2003-221563/ **200321**

Statistical fluoro functional elastomeric copolymers, for use in e.g. fabricating ion exchange membranes, polymer electrolytes, seals, tubes, of specific formula are new

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N)

Inventor: AMEDURI B M; BOUCHER M; BOUTEVIN B L

Number of Countries: 100 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

WO 200304463 A1 20030116 WO 2002CA1010 A 20020703 200321 B

CA 2352417 A1 20030105 CA 2352417 A 20010705 200321

Priority Applications (No Type Date): CA 2352417 A 20010705

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200304463 A1 F 101 C07C-309/81

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN
IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ
OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU
ZA ZM ZW

Designated States (Regional): AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB

GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

CA 2352417 A1 F C07C-309/81

Abstract (Basic): **WO 200304463 A1**

NOVELTY - Statistical fluoro functional copolymers of specified formula are new.

DETAILED DESCRIPTION - Statistical fluoro functional copolymers of formula (V1) or of Formula (VIII) are new.

$-(\text{CXY-CZF})_n-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{RFSO}_2\text{F}))_m-p$ (V1)

X, Y, Z=H, F, CF₃;

n=integer 1-20;

m=1-10;

p=5-400;

RF=vinylidene fluoride, hexafluoropropene, chlorotrifluoroethylene

$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_a-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_b-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{RFSO}_2\text{F}))_c-d$ (VIII)

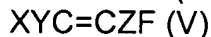
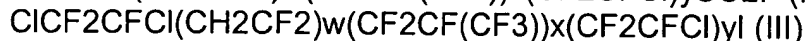
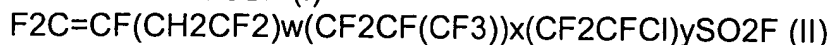
a/b=1-15;

a/c=1-25;

d=10-400

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) Telomers of Formula (III);
- (2) Use of the telomers as precursors in the preparation of compounds of Formula (II);
- (3) A method of preparation of the telomers;
- (4) Monomers of Formula (I) or Formula (II);
- (5) Preparation of the monomers by transformation of the claimed telomers;
- (6) Preparation of the copolymers from (I) or (II) and a compound of Formula (V);
- (7) A method of fabrication of ion (preferably cation) exchange membranes comprising various transformations of the copolymers using known techniques;
- (8) A method of preparing polymer electrolytes comprising transformation of the copolymers by known techniques;
- (9) A method of preparing ionomers comprising transformation of the copolymers by known techniques; and
- (10) A method of preparing toroid joints comprising transformation of the copolymers by known techniques.



w=0-10 and preferably 5;

x, y=0-5 and preferably 1.

USE - The copolymers are used to make membranes, polymer electrolytes, ionomers, hydrogen or methanol fuel cell membranes, sealing joints, toroid joints, flexible hoses, pipes, pump bodies, diaphragms, piston heads and aids for the making of plastic articles (claimed).

ADVANTAGE - The copolymers have good thermal stability because of their low glass transition temperatures.

pp; 101 DwgNo 0/0

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/004463 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 309/81, 21/18, C08F 214/18,
214/22, 214/24, 214/28, 228/00, 228/02

Bernard, Léon [FR/FR]; Les Terres Blanches, 1, rue
Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA02/01010

(74) Mandataires : OGILVY RENAULT etc.; Suite 1600,
1981 McGill College Avenue, Montréal, Québec H3A 2Y3
(CA).

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2002 (03.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,352,417 5 juillet 2001 (05.07.2001) CA

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75 boulevard René-Lévesque,
9e étage, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : AME-
DURI, Bruno, Michel [FR/FR]; 28 rue de la Treille
Muscate, F-34090 Montpellier (FR). BOUCHER,
Mario [CA/CA]; 200 boulevard des Écureuils, St-Éti-
enne-des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA). BOUTEVIN,

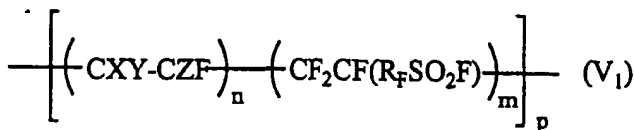
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLUOROFUNCTIONAL STATISTICAL POLYMERS WITH LOW GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND
METHOD FOR OBTAINING SAME

(54) Titre : COPOLYMERES STATISTIQUES FLUOROFONCTIONNELS A FAIBLE TEMPERATURE DE TRANSITION VI-
TREUSE ET LEUR PROCEDE D'OBTENTION



represents one or several vinylidene fluoride units and/or a hexafluoropropene unit and/or a chlorotrifluoroethylene unit. The crosslinkable fluorosulphonated elastomers thus obtained are advantageously usable for making membranes, polymeric electrolytes, ionomers, membranes for fuel cells in particular hydrogen or methanol fuel cells, for obtaining gaskets and O-rings, rubber hose, pipes, pump bodies, diaphragms, piston heads (used in aeronautics, oil, automotive, mining and nuclear industries) and for plastics processes (as processing aids).

(57) Abstract: The invention concerns fluoro-functional statistical polymers of formula (V₁), wherein: X, Y and Z represent a hydrogen atom and exhibiting in particular low glass transition temperatures obtained in particular from a monomer of formula I: F₂C=CF-R_f-SO₂F, wherein: R_f

(57) Abrégé : Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule (V₁): dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène et présentant notamment de faibles températures de transition vitreuse obtenus notamment à partir d'un monomère répondant à la formule I: F₂C=CF-R_f-SO₂F (I) dans laquelle: R_f représente un ou plusieurs motifs de fluorure de vinylidène et/ou un motif d'hexafluoropropène et/ou un motif de chlorotrifluoroéthylène. Les élastomères fluorosulfonés réticulables ainsi obtenus sont avantageusement utilisables pour la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol, pour l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en oeuvre).

WO 03/004463 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COPOLYMÈRES STATISTIQUES FLUOROFONCTIONNELS À
FAIBLE TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE ET LEUR
PROCÉDÉ D'OBTENTION**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à des copolymères fluorofonctionnels et leurs procédés d'obtention. Ces copolymères qui présentent d'excellentes
10 propriétés physiques notamment de basses température de transition vitreuse sont particulièrement adaptés pour une utilisation dans de nombreux domaines d'application industrielle et notamment dans des domaines dits de haute technologie.

15 La présente invention concerne également des procédés permettant de préparer ces copolymères, ainsi que des intermédiaires utiles dans la mise en œuvre des procédés permettant la synthèse.

Le terme copolymère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente
20 invention est relatif à des composés formés de macromolécules renfermant des motifs monomères différents au nombre de 2, 3, 4, 5, 6 ou plus. De tels composés à hautes masses molaires sont obtenus lorsque un ou plusieurs monomères polymérisent ensemble. À titre d'exemples de copolymères ainsi obtenus à partir de 3, 4, 5 ou 6 motifs monomères
25 différents, des terpolymères, des tétrapolymères, des pentapolymères et des hexapolymères, obtenus respectivement par les réactions de terpolymérisation, de tétrapolymérisation, de pentapolymérisation et d'hexapolymérisation.

Le terme télomère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est utilisé notamment pour qualifier un composé de structure $X(M_1)_kY$ dans laquelle X et Y représentent les groupements d'un agent de transfert de chaîne ; M_1 représente le motif monomère et k est un nombre entier naturel variant généralement de 1 à 100. Par ailleurs, les termes télomère, télomérisation et cotélomérisation retrouvés dans la présente invention sont définis de façon explicite dans la publication de B. Améduri et B. Boutevin, Telomerisation Reactions of Fluorinated Alkenes, R. D. Chambers, Editor, «Topics in Current Chemistry», Springer-Verlag, Heidelberg, volume 192, pages 165-233 (1997).

ART ANTÉRIEUR

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés (résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs, aux carburants et à l'absorption d'eau; de faibles tensions de surface, constantes diélectriques et indices de réfraction). La combinaison de ces propriétés leur a permis de trouver des applications dans des domaines dits de haute technologie (« high tech »), à titre d'exemple : joints d'étanchéité (industrie spatiale, aéronautique), semi-conducteurs (microélectronique), durites, tuyaux, corps de pompes et diaphragmes (industries chimiques, automobiles et pétrolières).

Les élastomères fluorés (Polym. J. 17 (1985) 253 et Kaut. Gummi Kunst. 39 (1986) 196), et en particulier les copolymères à base de fluorure de vinylidène (ou 1,1-difluoroéthylène, VDF) sont des polymères de choix pour des applications telles que les revêtements et peintures ou plus récemment les membranes ou les composantes de piles à combustible

sont résistants à des conditions agressives, réductrices ou oxydantes ainsi qu'aux hydrocarbures, solvants, lubrifiants (Prog. Polym. Sc. 26 (2001) 105).

- 5 Or, pour améliorer leurs propriétés d'inertie chimique et leurs propriétés mécaniques, il est nécessaire de réticuler ces élastomères. Les élastomères à base de VDF peuvent être réticulés par diverses voies (chimiques en présence de polyamines, polyalcools et peroxydes organiques ou radiations ionisantes ou par bombardement électronique), bien décrites
10 dans les revues Progr. Poly. Sc. 14 (1989) 251 et 26 (2001) 105, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004, dans l'ouvrage "Modern Fluoropolymers", chapitre 32, page 597 ou dans l'article Angew. Makromol. Chem. 76/77 (1979) 39. Il se peut, cependant, que les produits réticulés par les polyamines ou les polyalcools ne correspondent pas aux
15 applications optimales recherchées [élastomères comme joints d'étanchéité ou durites, diaphragmes, corps de pompes à usage dans l'industrie automobile (Casaburo, Caoutchoucs et Plastiques, 753 (1996) 69)]. Toutefois, la réticulation des groupements sulfonyles ($-\text{SO}_2\text{F}$) par l'hexaméthylidisilazane est plus encourageante. Cependant, les polymères
20 fluorosulfonés décrits dans la littérature sont peu nombreux.

Par exemple, la société DuPont commercialise des membranes Nafion[®] par copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) avec le monomère $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$. De même, la société Asahi Glass
25 utilise ce monomère sulfoné pour la fabrication des membranes Flemion[®]. D'autres monomères de même fonctionnalité sont aussi employées, par exemple, le $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{SO}_2\text{F}$ (pour les membranes Aciplex[®] de Asahi Chemical) ou $\text{CF}_2=\text{CFOC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$ (brevet US 4.358.412) ou encore de fonctionnalité carboxylate tel que le monomère

$F_2C=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_x(CF_2)_yCO_2CH_3$ (pour les membranes Nafion[®] ou Aciplex[®] lorsque x vaut 1 et y vaut 2, et pour les membranes Flemion[®] lorsque x vaut 0 et y vaut 3). Ces membranes peuvent être notamment utilisées comme film séparateur dans les piles à combustible alimentées
5 par exemple à l'hydrogène ou au méthanol.

Par ailleurs, la publication J. Fluorine Chem. 72 (1995) 203 ainsi que le brevet US 5.463.005 (1995) mentionne la synthèse des monomères sulfonimides originaux $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2N(Na)SO_2R$ (où
10 R désigne les groupements CF_3 ou $C_4F_8SO_2N(Na)SO_2CF_3$) qui ont été copolymérisés avec le TFE pour obtenir de nouvelles membranes.

De plus, les demandes PCT WO 99/45048 et WO 01/49757 A1 décrivent la copolymérisation aisée du VDF avec le perfluoro(4-méthyl-3,6-
15 dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle ($PFSO_2F$), soit le $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F$. Par ailleurs, le brevet US 3.282.875 ainsi que la demande PCT WO 01/49760 A1 décrivent la terpolymérisation $PFSO_2F$ / VDF / HFP. Il est aussi à noter la demande PCT WO 01/96268 A2 ainsi que la demande canadienne 2,328,433
20 concernant respectivement la préparation d'élastomères fluorosulfonés bromés et fluorosulfonés nitriles, à base de VDF / $PFSO_2F$ et de monomères bromés ou nitrile. Par ailleurs, l'utilisation de monomères contenant des extrémités fluorure de sulfonyle favorise la réticulation (par exemple avec l'hexaméthylidisilazane) des polymères formés et améliore
25 leur thermostabilité, leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux agents chimiques, au pétrole, aux acides forts et à l'oxydation.

On peut remarquer dans la littérature que la plupart des synthèses de copolymères à base de monomères fluorosulfonés fait intervenir le tétrafluoroéthylène (TFE).

5 Sur le plan de la synthèse des monomères fluorosulfonés contenant de l'HFP, la littérature décrit essentiellement des monomères trifluorovinyle à extrémité fluorure de sulfonyle (monomères PFSO₂F pour la membrane Nafion[®], brevet US 3.282.875 (1966), pour Flemion[®] ou pour copolymère Aciplex[®]).

10

Par ailleurs, la mise au point de la synthèse de monomères de structure :
 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_x\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$, avec $x = 0$ ou 1 ;
 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{R}$ où R désigne les groupements :
 SO_2CF_3 , $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ où $n = 2, 4$ a été réalisée et décrite
15 dans J. Fluorine Chem., 72 (1995) 203 et dans le brevet US-A-5.463.005.
Néanmoins, aucun monomère fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle contenant un ou plusieurs motifs VDF et/ou une unité CTFE et/ou HFP n'a été décrit dans la littérature.

20 Cependant, à l'exception de la synthèse du monomère $\text{F}_2\text{C}=\text{CFSO}_2\text{F}$ (décrit dans le brevet US 3.041.317), aucun article ou brevet ne cite la synthèse et *a fortiori* la copolymérisation de monomère trifluorovinyle à extrémité fluorure de sulfonyle ne contenant pas de pont éther avec le VDF, ainsi que la copolymérisation de ces deux monomères avec l'HFP,
25 ce qui constitue l'objectif de cette invention.

Il existait, par conséquent, un besoin pour de nouveaux copolymères présentant notamment des propriétés élastomères et/ou une bonne stabilité thermique due notamment à de faibles températures de transition vitreuse.

Il existait également un besoin pour de tels monomères pouvant facilement être synthétisés et qui seraient avantageusement utilisables dans de nouvelles voies de synthèse de copolymères.

5

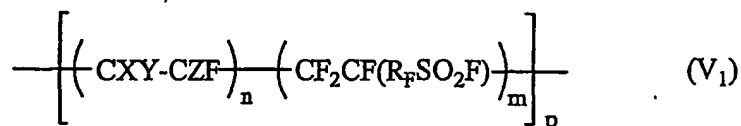
RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention décrit la préparation puis la copolymérisation de monomères trifluorovinyls hautement fluorés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO₂F) et contenant du fluorure de vinylidène (VDF), et/ou
10 de l'hexafluoropropène (HFP), et/ou du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec des alcènes fluorés. Ce procédé conduit à la synthèse de nouveaux copolymères, notamment à de nouveaux copolymères élastomères fluorosulfonés réticulables présentant de très basses températures de
15 transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en œuvre. Les élastomères en question qui ne contiennent pas de tétrafluoroéthylène (TFE), ni de groupement siloxane, présentent donc une caractéristique originale par rapport aux copolymères de l'art antérieur décrits avec des propriétés
20 comparables.

La présente invention est également relative à de nouveaux monomères fluorés et à l'utilisation desdits monomères fluorés dans la synthèse des copolymères de l'invention, ainsi qu'aux précurseurs utiles (tels que des
25 télomères originaux) pour la synthèse de ces monomères fluorés.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par la famille des
 5 copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule V₁ :

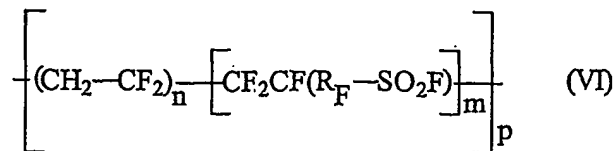


dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène ou
 de fluor ou un groupement CF₃ ;

n, m et p représentant indépendamment des
 nombres entiers naturels qui sont
 préférentiellement compris pour n entre 1 et 20
 pour m entre 1 et 10 et pour p entre 5 et 400; et

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis
 dans le groupe constitué par les motifs fluorure
 de vinylidène, hexafluoropropène et
 chlorotrifluoroéthylène.

Une sous-famille préférentielle est constituée par les copolymères
 statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VI :



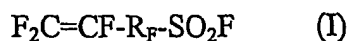
dans laquelle : n, m et p sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 1 et 20 pour n (préférentiellement n varie de 3 à 10), entre 1 et 10 pour m (préférentiellement m varie de 1 à 5) et entre 5 et 400 pour p (préférentiellement p varie de 10 à 300) ;

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

D'autres sous-familles préférentielles sont constituées par les copolymères fluorosulfonés de l'invention qui contiennent de 68 à 96 % en mole de fluorure de vinylidène et/ou de 4 à 32 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.

Plus préférentiellement encore, dans les copolymères fluorosulfonés de l'invention, le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle ou le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation des copolymères selon la présente invention. Ce procédé comprend la réaction d'un composé de formule I :

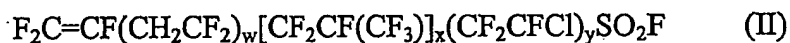


dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ;

avec un composé répondant à la formule V :

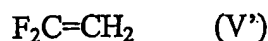


Selon un mode préférentiel, le procédé de l'invention est réalisé en utilisant comme produits de départ des composés I de formule II :



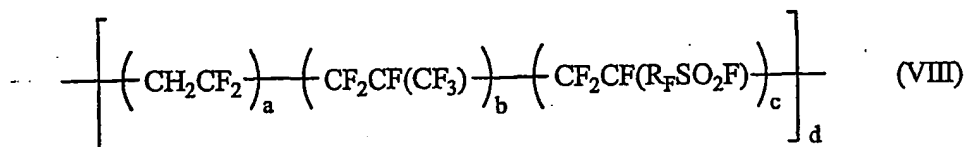
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

Un autre mode avantageux de réalisation du procédé selon l'invention, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule V' :



avec un composé de formule I telle que précédemment définie.

Une autre sous-famille préférentielle de copolymères selon l'invention est constituée par la sous-famille des copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VIII :



5

dans laquelle :

a, b, c et d représentant indépendamment des nombres entiers naturels, tels que le rapport a/b varie de 1 à 15 (de préférence ce rapport varie de 2 à 10), le rapport a/c varie de 1 à 25 (de préférence ce rapport varie de 2 à 15) et d varie de 10 à 400 (de préférence d varie de 25 à 250);

10

15

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

20

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'objet de l'invention les copolymères fluorosulfonés contiennent de 54 à 87 % en mole de fluorure de vinylidène et/ou de 11 à 34 % en mole d'hexafluoropropène et/ou de 2 à 12 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.

Plus préférentiellement encore, dans ces copolymères fluorosulfonés, le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

- 5 À titre d'exemple préférentiel, un copolymère fluorosulfoné selon l'invention possède les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

- SO₂F;
- 10 -CF₂CF(CF₃)-;
- tBuO-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- 15 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- CH₂CF₂SO₂F;
- 20 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF-
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-;
- 25 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂-; et
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-,

- associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en
30 ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :

+45;
-70 à -75;
-83;
5 -91;
-92;
-93;
-95;
-105;
10 -108;
-110;
-112;
-113;
-116;
15 -120;
-121;
-122;
-127;
-161 à -165; et
20 -180 à -185.

Les copolymères fluorosulfonés dans lesquels le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle présentent
25 un intérêt particulier.

Un autre exemple de copolymère fluorosulfoné selon l'invention possède les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

30 -SO₂F;

- 13 -

- CF₂CF(CF₃)-;
- CF₂CF(CF₃)SO₂F;
- tBuO-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- 5 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)- et -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂-;
- 10 -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CF(CF₃)-;
- CF₂CF[CF₂CF(CF₃)SO₂F]-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-;
- 15 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-; et
- CF₂CF[CF₂CF(CF₃)SO₂F]-CH₂CF₂-;

associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :

20

- +45;
- 70 à -75;
- 75 à -77;

25

- 83;
- 91;
- 95;
- 108;
- 110;
- 113;

30

- 116;
- 120.

- 14 -

-122;
-125;
-127;
-180;
5 -182; et
-205.

Une sous-famille particulièrement intéressante de copolymères selon l'invention est constituée par les copolymères fluorosulfonés tels que précédemment définis et par ceux susceptibles d'être obtenus par un des
10 procédés précédemment définis, lesdits copolymères étant caractérisés en ce qu'ils sont des élastomères fluorosulfonés réticulables.

Une autre sous-famille particulièrement intéressante est constituée par les
15 copolymères fluorosulfonés précédemment définis et par ceux susceptibles d'être obtenus par un des procédés précédemment définis et qui présentent de basses températures de transition vitreuse (T_g). Préférentiellement ces copolymères fluorosulfonés présentent une température de transition vitreuse, mesurées selon la norme ASTM E-1356-98, qui est inférieure à
20 0 °C. Plus préférentiellement encore les copolymères fluorosulfonés selon l'invention présentent une température de transition vitreuse comprise entre -30 et -5 °C, bornes comprises. De façon plus préférentielle, ces copolymères fluorosulfonés présentent une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C.

25

Une autre sous-famille particulièrement intéressante est constituée par les copolymères fluorosulfonés tels que précédemment définis ou tels qu'obtenus par l'un des procédés précédemment définis et qui présentent une thermostabilité, mesurée par analyse thermogravimétrique (« TGA »),

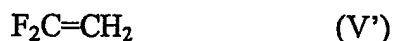
laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée. Plus préférentiellement encore sont les copolymères qui présentent une thermostabilité jusqu'à 315 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

5

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation des copolymères selon l'invention comprenant la réaction :

d'un composé répondant à la formule V' :

10



avec un composé de formule I :

15



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ; et

20

avec un composé répondant à la formule VII :



25

Préférentiellement les procédés de l'invention sont réalisés en cuvette (en « batch »).

- 16 -

Selon un autre mode avantageux, les procédés de l'invention sont mis en oeuvre en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

Par ailleurs, on réalise de préférence la copolymérisation en présence d'un
5 amorceur radicalaire organique ou en présence d'au moins un persulfate.
L'amorceur radicalaire est au moins un peroxyde et/ou au moins un perester.

À titre illustratif, le procédé de copolymérisation selon l'invention peut
10 être réalisé en présence de peroxyphosphate de t-butyle à une température
comprise de préférence entre 70 et 80 °C, plus préférentiellement encore à
une température d'environ 75 °C ou en présence de peroxyde de t-butyle à
une température de préférence comprise entre 135 et 145 °C, plus
préférentiellement encore à une température d'environ 140 °C.

15

La synthèse des copolymères fluorofonctionnels de la présente invention
peut aussi être avantageusement réalisée en présence d'au moins un
solvant organique qui est préférentiellement choisi dans le groupe
constitué par :

20

- les esters de formule $R-COO-R'$ où R et R' sont des groupements
hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de
carbone, mais également des groupements hydroxy (OH) ou des
groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5
25 atomes de carbone, de préférence $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3$,
 C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$; et
- les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$,
perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et

- l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertibutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et

5 - par les mélanges correspondants.

De façon particulièrement intéressante le solvant organique est constitué de perfluoro-n-hexane ou d'acétonitrile.

10 Avantageusement, dans le milieu réactionnel dans lequel se produit la copolymérisation les rapports molaires initiaux $[amorceur]_0 / \Sigma[monomères]_0$ varient de 0,1 et 2 %, de préférence entre 0,5 et 1 %. Dans cette formule, l'expression $[amorceur]_0$ signifie la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $\Sigma[monomères]_0$ signifie la
15 concentration initiale totale en monomères.

Un autre objet de la présente invention est constitué par la famille des monomères répondant à la formule I :

20



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et
25 chlorotrifluoroéthylène.

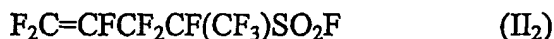
Une sous-famille préférentielle est constituée par les monomères répondant à la formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w (préférentiellement w varie entre 0 et 5), entre 0 et 5 pour x (préférentiellement x représente 0 ou 1) et entre 0 et 5 pour y (préférentiellement y représente 0 ou 10).

- De préférence, dans ces monomères les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène sont statistiquement dispersés, c'est-à-dire qu'ils ne se présentent pas sous forme de blocs.

Une autre sous-famille préférentielle de monomères selon l'invention est constituée par les composés répondant aux formules II₁ et II₂ :



Les monomères selon l'invention peuvent être avantageusement préparés par transformation chimique des télomères de formule III :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour

x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

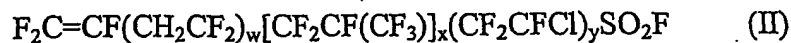
laquelle transformation chimique étant un procédé comportant au moins deux ou trois des étapes suivantes : sulfination, chloration et fluoration du groupement d'extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$;

en composés de formule IV :



dans laquelle : R_F désigne le groupe $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y ;

puis par déchloration des télomères fluorosulfonés de formule IV ainsi obtenus en composé de formule II :

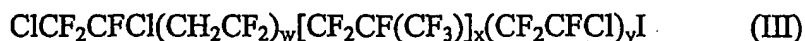


dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour

- 20 -

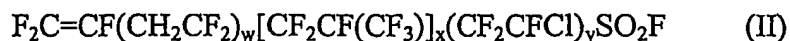
x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des
5 composés de formule III :



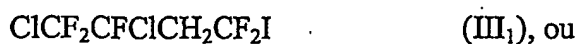
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
10 variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

15 comme composés précurseurs pour l'obtention de composés répondant à la formule II :

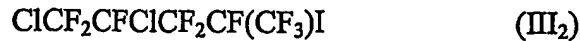


20 dans laquelle : w, x et y ont les mêmes significations que dans la formule III.

Un autre objet de la présente invention est constitué par la famille des
25 télomères répondant à la formule III précédemment définie. À titre d'exemple, un des télomères préférés répond à la formule III₁ :



à la formule III₂ :



- 5 Les télomères de formules III, III₁ et III₂ peuvent avantageusement être synthétisés par télomérisation ou par cotélomérisation par étapes du fluorure de vinylidène et/ou de l'hexafluoropropène et/ou du chlorotrifluoroéthylène avec le ClCF₂CFCII.
- 10 Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de réticulation des groupements fluorure de sulfonyle d'un copolymère fluorosulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorosulfonés réticulables précédemment définis, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction
- 15 entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation, le polymère ainsi obtenu est caractérisé en ce que au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.
- 20 Un autre objet de la présente demande est constitué par l'utilisation des élastomères fluorosulfonés réticulables précédemment définis pour la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol ; pour l'obtention de joints d'étanchéité et joints toriques,
- 25 durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

- 22 -

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé pour la fabrication de membranes de type échangeur d'ions, et préférentiellement de cations, ledit procédé comprenant diverses transformations des copolymères selon l'invention, transformations généralement maîtrisées
5 par la personne du métier, celles-ci étant notamment décrites dans la publication internationale portant le numéro WO 99/38897, et plus spécifiquement aux exemples 1 à 11 de ladite publication.

De telles membranes sont susceptibles d'être obtenues par un procédé
10 comprenant la transformation d'un ou plusieurs des élastomères objet de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels électrolytes polymères sont susceptibles d'être obtenus par la
15 transformation d'un ou plusieurs des élastomères objet de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels ionomères sont susceptibles d'être obtenus par un procédé
20 comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères objet de l'invention par un procédé selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels joints (toriques) sont susceptibles d'être obtenus par un procédé
25 comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères objet de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

La présente invention concerne donc notamment la synthèse de monomères trifluorovinylés réactifs à base de VDF, d'HFP ou de

CTFE contenant une extrémité fluorure de sulfonyle et l'obtention d'élastomères fluorés à base de VDF, ou encore de VDF et d'HFP, puis leur réticulation, ainsi que leurs domaines d'application. La réticulation de ces polymères fluorosulfonés est réalisée, par exemple, en présence d'hexaméthylidisilazane.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE CERTAINS ASPECTS DE L'INVENTION

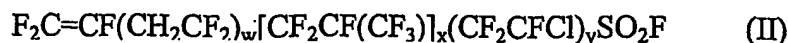
10 Synthèse de monomères trifluorovinylés à extrémité fluorure de sulfonyle à base de VDF et/ou d'HFP et/ou de CTFE

Un des objectifs premiers de cette invention consiste en la mise à disposition de nouveaux monomères trifluorovinylés hautement fluorés, réactifs en copolymérisation avec des oléfines fluorées et présentant une extrémité fluorure de sulfonyle. Cet objectif est atteint par les composés répondant à la formule I :



20 dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

25 Plus particulièrement, la présente invention propose des composés répondant à la formule II :

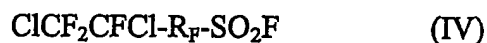


dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w, entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y.

5

Ces monomères trifluorovinyls contenant des motifs constitutifs VDF, et/ou HFP, et/ou CTFE sont préparés par déchloration des précurseurs correspondants, représentés par la formule IV :

10



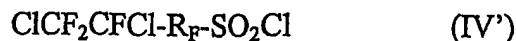
dans laquelle : R_F désigne le groupe $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

15

20

Ces intermédiaires réactionnels sont obtenus par fluoration, en présence de KF, des composés à extrémités chlorure de sulfonyle correspondants, représentés par la formule IV' :

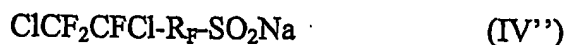
25



dans laquelle : R_F a la même signification que dans la formule IV.

- 25 -

Ces dérivés chlorofluorés sont préparés par chloration des molécules à extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$, représentées par la formule IV'' :



5

dans laquelle : R_F a la même signification que dans la formule IV.

Ces sulfinates (per)halogénés sont synthétisés à partir des télomères ω -iodés, répondant à la formule III', en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ / NaHCO_3 :

10



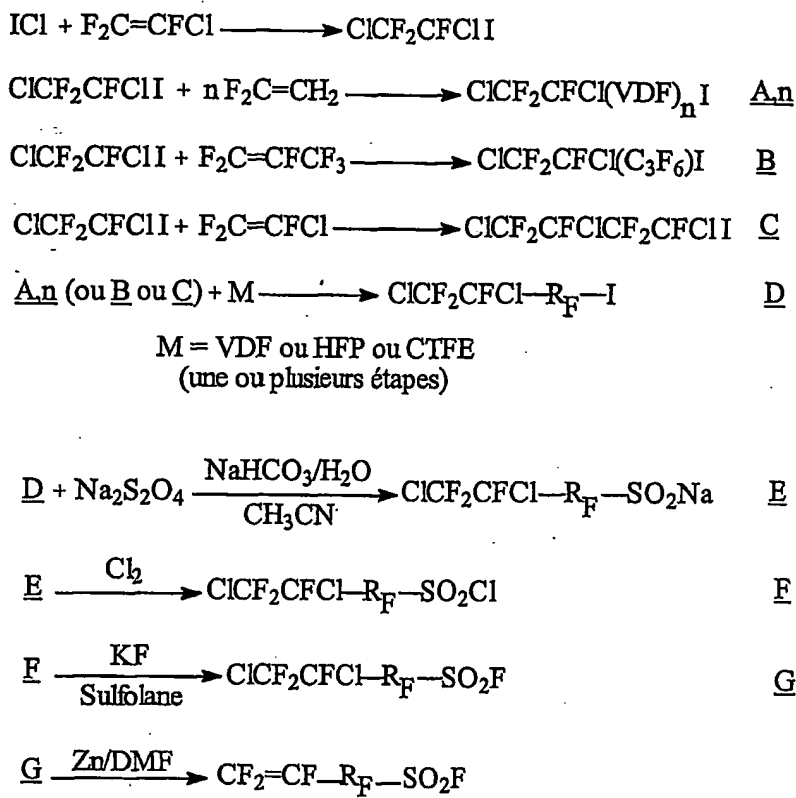
dans laquelle : R_F désigne le groupe
 15 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w ,
 x et y sont des nombres entiers naturels variant
 indépendamment entre 0 et 10 (de préférence
 inférieur ou égal à 5) pour w , entre 0 et 5 (de
 préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre
 20 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
 y .

Ces télomères, représentés par la formule III', sont obtenus par
 télomérisation ou par cotélomérisation par étapes (« step-wise ») du VDF,
 25 et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE avec $\text{ClCF}_2\text{CFClI}$, ce dernier étant préparé
 par addition d'ICI sur le CTFE.

À titre illustratif, la synthèse de ces monomères trifluorovinylques
 contenant un ou plusieurs motifs VDF, et/ou un motif HFP, et/ou un motif

- 26 -

CTFE peut être notamment illustrée et résumée par le mécanisme réactionnel suivant :



dans lequel : n est un nombre entier naturel compris entre 0 et 5 inclus ;

R_F représente un ou plusieurs motifs fluorure de vinylidène (VDF), et/ou un motif hexafluoropropène (HFP), et/ou un motif chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Préparation des élastomères fluorosulfonés

La préparation des élastomères fluorosulfonés selon l'invention, peut être
5 réalisée par la mise en œuvre de différents types de polymérisation à
savoir la polymérisation en émulsion, en micro-émulsion, en masse, en
suspension et en solution. La polymérisation en solution représente une
voie préférentielle de synthèse.

10 Les divers alcènes fluorés employés présentent au plus quatre atomes de
carbone et ont la structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où les groupements R_i , i étant
un nombre entier de 1 à 4 inclus, sont tels qu'au moins un des R_i soit
fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc : le fluorure de vinyle (VF), le
fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le
15 chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1-hydropentafluoropropylène,
l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène et de façon générale
tous les composés vinyliques fluorés ou perfluorés. Par ailleurs, des éthers
perfluorovinyliques jouent aussi le rôle de comonomères. Parmi eux, on
peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement
20 alkyle possède de un à trois atomes de carbone : par exemple, le
perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther
(PEVE) et le perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères
peuvent aussi être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE),
décrits dans le brevet américain 3,291,843 et dans les revues Prog. Polym.
25 Sci., (M. Yamabe et coll. vol. 12 (1986) 229, A.L. Logothetis, vol. 14
(1989) 251, et B. Améduri et coll., vol. 26 (2001) 105), tels que le
perfluoro(2-n-propoxy)-propylvinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-
propyl-vinyl éther; le perfluoro(3-méthoxy) propyl vinyl éther, le
perfluoro-(2-méthoxy)-éthylvinyl éther ; le perfluoro-(3,6,9-trioxa-5,8-

- 28 -

diméthyl) dodéca-1-ène, le perfluoro-(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémité carboxylique ou à extrémité fluorure de sulfonyle (tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle) peuvent aussi être
5 utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés décrite dans cette invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Les solvants employés pour effectuer la polymérisation en solution sont
10 préférentiellement les suivants :

- les esters de formule $R-COO-R'$ dans lesquels R et R' sont des groupements hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH)
15 ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone. Plus particulièrement, $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9$;
- les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$,
20 perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et
- l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et
- 25 - par les mélanges correspondants.

Les solvants préférés sont l'acétonitrile et le perfluoro-n-hexane en quantités variables. Les quantités de solvants utilisées sont généralement d'environ 40 % à 75 % du volume du réacteur. Par ailleurs, lorsqu'ils sont

- 29 -

utilisés sous forme de mélanges, ces solvants se retrouvent de préférence en proportion 50 % - 50 %.

La gamme de température de réaction peut être déterminée par la
5 température de décomposition de l'amorceur et varie de 20 à 200 °C. Les températures préférentiellement employées se situent entre 55 et 80 °C.

Dans le procédé selon l'invention, on peut amorcer la polymérisation en présence des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des
10 exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tel que l'azobisisobutyronitrile, l'AIBN), les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde d'aryle ou d'alkyle tels que le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de t-butyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxy-pivalates de t-alkyle.
15 On donne néanmoins la préférence aux peroxydes de dialkyle (préférentiellement le peroxyde de t-butyle), aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de di-éthyle et de di-isopropyle et aux peroxy-pivalates de t-alkyle tels que les peroxy-pivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement encore, aux peroxy-pivalates de t-
20 alkyle.

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, nous avons employé une large gamme de cosolvants, employés en diverses proportions dans le mélange avec l'eau. De même, divers tensioactifs ont été utilisés.

25

Un des procédés de polymérisation utilisé peut être aussi par micro-émulsion comme décrit dans le brevet européen EP 250,767 ou par dispersion, comme indiqué dans le brevet américain 4.789.717 ou les brevets européens 196.904 ; 280.312 et 360.292.

Les pressions de réaction varient entre 2 et 120 bars selon les conditions expérimentales.

- 5 Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour réguler et principalement diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut citer des télogènes contenant de 1 à 10 atomes de carbone et possédant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type $R_F X$ (où R_F est un groupement
- 10 perfluoré de formule $C_n F_{2n+1}$, $n = 1$ à 10 inclus, X désignant un atome de brome ou d'iode) ou $XR_F'X$ (avec $R_F' = (CF_2)_n$ où $n = 1$ à 6 inclus) ou des alcools, des éthers, des esters. Une liste des divers agents de transfert utilisables en télomérisation de monomères fluorés est indiquée dans la revue « Telomerization Reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B.
- 15 Boutevin dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), volume 192, pages 165-233, Springer Verlag (1997).

Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la

20 formation des copolymères fluorés a été étudiée et les résultats correspondants sont rapportés dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

Les produits ont été analysés en RMN du 1H et du ^{19}F dans l'acétone ou le DMF deutériés. Cette méthode d'analyse a permis de connaître sans

25 ambiguïté les pourcentages des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, à partir des micro-structures caractérisées dans la littérature (Polymer 28 (1987) 224 ; J. Fluorine Chem. 78 (1996) 145) ainsi que dans les publications internationales PCT WO 01/49757 A1 et WO 49760 A1, les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères VDF /

MFSO₂F (tableau 3) et des copolymères HFP / MFSO₂F / VDF (tableaux 3 et 4) en RMN du ¹⁹F ont permis d'établir la structure des produits. Cette analyse met en évidence des diades VDF / MFSO₂F, VDF / HFP et HFP / MFSO₂F ainsi que les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm).

Les pourcentages molaires des différents monomères introduits dans les copolymères VDF / HFP / M₁FSO₂F ont été déterminés à partir des équations 1, 2 et 3 indiquées ci-après et rapportés dans le tableau 3, où M₁FSO₂F désigne le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle, soit le CF₂=CFCH₂CF₂SO₂F.

$$\text{Équation 1} \quad \% \text{ molaire de VDF} = \frac{A}{A + B + C}$$

$$\text{Équation 2} \quad \% \text{ molaire de HFP} = \frac{B}{A + B + C}$$

$$\text{Équation 3} \quad \% \text{ molaire de M}_1\text{FSO}_2\text{F} = \frac{C}{A + B + C}$$

dans lesquelles :

$$A = I_{83} + I_{91} + I_{92} + I_{93} + I_{95} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$$

$$B = I_{120} + I_{121}$$

$$C = I_{105}$$

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ¹⁹F.

- 32 -

Les pourcentages molaires des différents monomères dans les copolymères VDF / HFP / M_2FSO_2F ont été déterminés à partir des équations 4, 5 et 6 indiquées ci-après et rapportés dans le tableau 4, avec M_2FSO_2F désignant le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle, soit le $CF_2=CF CF_2 CF(CF_3)SO_2F$.

$$\text{Équation 4} \quad \% \text{ molaire de VDF} = \frac{D}{D + E + F}$$

$$\text{Équation 5} \quad \% \text{ molaire de HFP} = \frac{E}{D + E + F}$$

$$\text{Équation 6} \quad \% \text{ molaire de } M_2FSO_2F = \frac{F}{D + E + F}$$

dans lesquelles :

$$D = I_{83} + I_{91} + I_{95} + I_{102} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$$

$$E = I_{120}$$

$$F = I_{122}$$

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ^{19}F .

Par analyse calorimétrique différentielle (DSC), il a été constaté que les copolymères présentent une unique température de transition vitreuse (T_g) et une absence de température de fusion (tableaux 1 et 2). Ces valeurs basses de T_g témoignent d'un caractère élastomère accru, particulièrement original pour des polymères fluorosulfonés. Ces températures de transition vitreuse (T_g) sont mesurées selon la norme ASTM E-1356-98.

Parallèlement, les stabilités thermiques, mesurées par analyse thermogravimétriques (« TGA »), réalisées sous air, de ces copolymères fluorosulfonés sont très satisfaisantes (tableaux 1 et 2).

5

Les copolymères de telles compositions peuvent trouver des applications dans les composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol, notamment pour la fabrication de la membrane protonique, ainsi que la préparation de joints toriques, de corps
10 de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, à l'essence, au t-butyl méthyl éther, aux alcools, aux huiles de moteur et aux acides forts (par exemple : HCl, HNO₃ et H₂SO₄), combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures.. Ces copolymères présentent
15 aussi l'avantage d'être réticulables en présence d'agents traditionnellement utilisés.

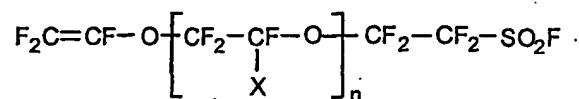
Réticulation des élastomères fluorosulfonés

20 Les élastomères de cette invention peuvent être réticulés en utilisant, notamment, des systèmes à base d'hexaméthylidisilazane. Ces systèmes sont bien connus, tels que ceux décrits dans l'article Inorg. Chem. 23 (1984) 3720, pour la réticulation des fonctions sulfonyles, dans le brevet international WO 99/05126 et dans la demande canadienne 2.283.132.

25

Par ailleurs, il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques traditionnellement utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes perfluorées.

Cependant, la technique générale décrite dans la demande PCT WO 99/38897, dont le contenu est incorporé par référence à la présente description, permet de créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère suivant et ses copolymères :

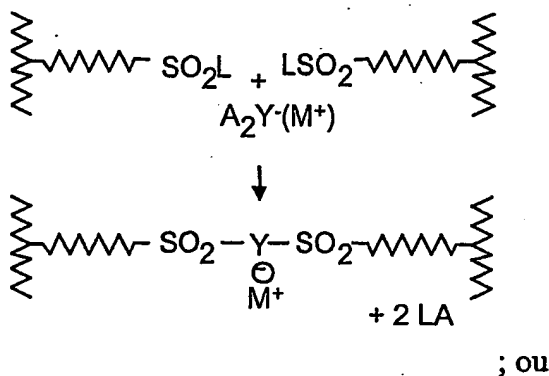


10 dans lesquels : X est F, Cl ou CF₃ ;
 n est 0 à 10 inclusivement.

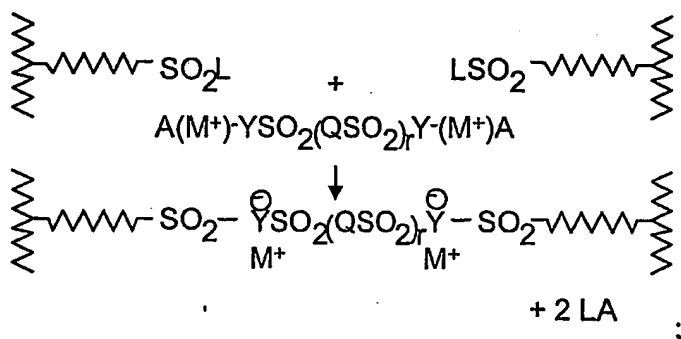
Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère est sous forme de précurseur polymère non ionique, mais après avoir été
 15 moulé ou pressé sous la forme désirée. Il en résulte donc un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement. La présente invention concerne également le moulage ou le pressage du polymère réticulé sous forme de membranes ou de fibres creuses (ci-après "membranes") pour utilisation dans une pile à combustible, électrolyseur dans l'eau, un procédé chlore-
 20 soude, l'électrosynthèse, le traitement d'eau et la production d'ozone. L'utilisation des polymères réticulés comme catalyseurs de certaines réactions chimiques, grâce à la forte dissociation des groupements ioniques introduits par la technique de réticulation et l'insolubilité de la chaîne polymère, fait aussi partie de l'invention.

25 La création de réticulations stables est réalisée par l'entremise d'une réaction entre deux groupements -SO₂L provenant de chaînes polymères

adjacentes. La réaction est initiée par un agent de réticulation, et permet la formation de dérivés selon les formules suivantes :



5



dans lesquelles : r est 0 ou 1 ;

M comprend un cation inorganique ou organique ;

Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO₂R³, C₁₋₂₀ alkyle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ aryle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne

- 36 -

comprend un ou plusieurs substituants F, SO₂R, aza, oxa, thia ou dioxathia ;

5

R³ comprend F, C₁₋₂₀ alkyle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ aryle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs atomes d'halogène ;

10

Q comprend un radical divalent C₁₋₂₀ alkyl, C₁₋₂₀ oxaalkyle, C₁₋₂₀ azaalkyle, C₁₋₂₀ thiaalkyle, C₁₋₂₀ aryle ou C₁₋₂₀ alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia ;

15

A comprend M, Si(R')₃, Ge(R')₃ ou Sn(R')₃ dans lesquels R' est C₁₋₁₈ alkyle ;

20

L comprend un groupement labile tel qu'un atome d'halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle électrophile N-imidazolyl, N-triazolyl, R²SO₃ dans lequel R² est un radical organique optionnellement halogéné ; et

25

R² comprend le proton ; les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles,

dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone ; les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre ; les ayles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone incluant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

15

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de réticulation peuvent être ajoutés ou utilisés selon différentes techniques bien connues de la personne du métier. Avantageusement, le polymère est moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme de membranes ou de fibres creuses, et le matériau est immergé ou recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs solvants favorisant la réaction de couplage.

20

Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes polymères sont requis, les groupements $-SO_2L$ restants peuvent être hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par hydrolyse alcaline.

25

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont par exemple volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant du l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

Tableau 1

Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le monomère M_1 FSO₂F

Tem- pé- rature	Masse DF	Masse M_1FSO_2F	Masse HFP	Masse solvant	C_0	VDF initial	M_1FSO_2F initial	HFP initial	VDF copo.	M_1FSO_2F copo.	HFP copo.	Taux de conversion		Rdt. massique	T_g (°C)	$T_{dég}$ 5 % air (°C)
												M_1FSO_2F (% mol)	gaz (% mol)			
58																
58	0,95		0	3,2 (C_6F_{14})	0,7 P.P.	85,6	14,4	0	96,0	4,0	0	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
53	12,8		0	55,0 (CH_3CN)	1,0 P.P.	78,7	21,3	0	84,2	15,8	0	41	53	38,2	-24,2	294
55,9	17,1		23,4	55,1 (CH_3CN)	0,8 P.P.	63,7	11,8	24,5	68,9	9,1	22,0	52	74	70,1	-20,6	308
52	19,5		18,5	55,0 (CH_3CN)	0,8 P.P.	65,9	14,2	19,9	65,8	12,4	21,8	48	77	72,4	-22,3	315

ture de 75 °C, durée de 15 heures

oxypivalate de t-butyle

n calculé

e Carius en borosilicate

*** Réacteur en Hastelloy

Tableau 2

Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le monomère M_2FSO_2F

Masse VDF	Masse M_2FSO_2F	Masse HFP	Masse solvant (CH_3CN)	C_0	VDF Initial	M_2FSO_2F initial	HFP Initial	VDF copo.	M_2FSO_2F copo.	HFP copo.	Taux de conversion		Rdt. massique	T_g	T_{d_5} alr
(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	M_2FSO_2F	gaz	(%)	(°C)	(°C)
15,2	8,2	13,4	45,2	0,5	67,3	7,4	25,3	73,5	4,8	21,7	61	49	55	-20	301
16,9	9,9	12,9	50,3	0,5 P.P. t-Bu	68,0	8,5	23,5	76,9	7,0	16,1	65	62	59	-26	282
28,5	11,3	13,5	50,2	0,6 t-Bu	71,3	10,3	18,4	80,6	8,6	10,8	70	67	65	-29	275

ature de 75 °C avec le peroxyvalate de t-butyle et de 140 °C avec le peroxyde de t-butyle, durée de 6 heures

peroxyvalate de t-butyle

peroxyde de t-butyle

Tableau 3

Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / $\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$ / HFP

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-70 à -75
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-92
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-93
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-105
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-108
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-110
$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-112
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-120
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}-\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-121
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-122
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-161 à -165
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-180 à -185

Tableau 4

Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ / HFP

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-70 à -75
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$	-75 à -77
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-108
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$ et $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-110
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-120
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-122
$-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-125
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-180
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-182
$-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-205

EXEMPLES

Les exemples suivants ci-après présentés à titre purement illustratif ne sauraient en aucun cas être interprétés comme constituant une quelconque
5 limitation de la présente invention.

Exemple 1

Synthèse du 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

10 Un tube de Carius (diamètre intérieur : 78 mm, épaisseur : 2,5 mm et longueur 310 mm) contenant un barreau magnétique, 175,5 g (1,08 moles) de monochlorure d'iode (ICI), 1,1 g (0,006 mole) de benzophénone et 150 g de chlorure de méthyle est refroidi dans un mélange azote liquide / acétone (-80 °C). Après y avoir fait trois cycles vide / azote, 131 g (1,12
15 moles) de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. Le tube est scellé puis progressivement réchauffé à température ambiante. Ensuite, la solution est agitée sous UV (lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125 W) pendant 6 heures. Le brut réactionnel est un liquide rose foncé contenant des cristaux d'iode. La distillation conduit à 204,9 g de liquide
20 rose ($T_{Eb} = 99-101$ °C) avec un rendement de 68 %. Le produit obtenu est un mélange de deux isomères : 1-iodo-1,2-dichlorotrifluoroéthane (92 %) et 1,1-dichloro-2-iodotrifluoroéthane (8 %).

RMN du ^{19}F du premier isomère (CDCl_3) δ : système ABX

25 $\delta(\text{F}_{2a}) = -62,31$; $\delta(\text{F}_{2b}) = -65,25$; $\delta(\text{F}_1) = -72,87$; $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_{2b}) = 163,9$ Hz ;
 $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_1) = 14,4$ Hz ; $J(\text{F}_{2b}-\text{F}_1) = 15,6$ Hz.

RMN du ^{19}F du second isomère (CDCl_3) δ : système A_2X

$\delta(\text{F}_1) = -55,60$; $\delta(\text{F}_2) = -67,65$; $J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 14,4$ Hz.

Exemple 2**Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane**

- 5 Dans le réacteur en Hastelloy de 300 ml équipé d'un manomètre, de deux vannes (entrée de gaz et relargage), et d'un disque de rupture, sont introduits 123,1 g (0,44 moles) de $\text{ClCF}_2\text{CFClI}$. Le réacteur est fermé, saturé en azote sous pression pour vérifier son étanchéité, dégazé, refroidi à -80 °C dans un mélange acétone / azote liquide puis mis sous vide. On y
- 10 introduit 45 g (0,44 mole) de fluorure de vinylidène (VDF). Ensuite, le réacteur est laissé revenir à température ambiante, puis est progressivement chauffé jusqu'à 175 °C conduisant à un maximum de pression de 35 bars. Cette pression chute progressivement jusqu'à 10 bar, ce qui correspond à la consommation du VDF. La durée de la réaction est
- 15 de 14 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le réacteur est refroidi dans la glace puis progressivement dégazé. Le chromatogramme CPV du brut (liquide rose contenant des particules d'iode) montre la conversion quasi totale de 1,2-chloro-1-iodotrifluoroéthane, la formation majoritaire du monoadduit
- 20 $\text{ClCF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (87 %), du diadduit $\text{ClCF}_2\text{CFCl(VDF)}_2\text{I}$ (10 %) et du triadduit $\text{ClCF}_2\text{CFCl(VDF)}_3\text{I}$ (3 %). Le rendement global est de 85 %.
- Après distillation, on récupère d'abord le monoadduit, soit le 1,2-dichloro-4-iodo-1,1,2,4,4-pentafluorobutane ($\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$), liquide rose ($T_{\text{Eb}} = 133-135$ °C) puis le diadduit contenant 91 % de
- 25 $\text{ClCF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ et 9 % de $\text{ClCF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$, liquide rose ($T_{\text{Eb}} = 78-84$ °C / 20 mm Hg).

Caractérisation RMN du monoadduit

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2.2$ (m, CH_2), $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 16.0$ Hz (2H)

RMN du ^{19}F (CDCl_3) : $\delta = -38$ (m, CF_2I , 2F) ; -68 (système AB, $^2J_{\text{FF}} = 169,3$ Hz, $^3J_{\text{FIF}_2} = 9,5$ Hz, $^3J_{\text{FIBF}_2} = 9,8$ Hz, ClCF_2 , 2F) ; $-118,5$ et $-122,3$ (partie X d'un système ABX, $^3J_{\text{FH}} = 9,6$ Hz, CFCl , 1F).

5 Caractérisation RMN du diadduit

Le diadduit est composé de 91 % de l'isomère

$\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (A) et de 9 % de

$\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ (B).

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2,9$ (m, $\text{CFCICH}_2\text{CF}_2$ de A) ; $3,2$ (m, CFCICH_2 de B) ; $3,4$ (qi, $^3J_{\text{HF}} = 16,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; $3,6$ (tt, $^3J_{\text{HF}} = 18,0$ Hz et $^4J_{\text{HF}} = 1,2$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) : $\delta = -38$ (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; -68 (système AB, ClCF_2 de A et B) ; $-88,7$ (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; -108 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B) ; $-112,8$ (m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B) ; $-118,2$ et $-122,6$ (partie X du système ABX, CFCl de A et B).

Exemple 3

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

20

Dans le même réacteur de 300 ml utilisé dans l'exemple 2, sont introduits 70,4 g (0,25 mol) de ClCF_2CFCI et après fermeture de l'autoclave, refroidissement, vide, azote, vide, 90 g (0,63 mole) d'hexafluoropropène (HFP) y sont introduits. Le réacteur est chauffé jusqu'à 220°C pendant 25 2,5 jours et la pression passe par un maximum de 92 bars puis chute progressivement jusqu'à 37 bars. Après refroidissement du réacteur puis dégazage de l'excès d'HFP, l'autoclave est ouverte. Ce brut réactionnel (liquide sombre contenant des cristaux d'iode) composé de l'HFP (15 %), des traces de ClCF_2CFCI , du monoadduit (78 %) et du diadduit (6 %), est

- 46 -

distillé. Le monoadduit, soit le 1,2-dichloro-4-iodo-perfluoropentane, est un liquide rose se fonçant à la lumière ($T_{Eb} = 89-95\text{ °C} / 25\text{ mm Hg}$) et contient deux diastéréoisomères.

- 5 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -74 (m, CF_3 , 3F) ; -107 et -115 (m, CF_2CFI , deux atomes de F non équivalents, 2F) ; -118 et -123 (m, CFCl , 1F) ; -145 (m, CF , 1F).

- Des traces de l'isomère « inverse » sont observées, soit le 1-iodo-3,4-
10 dichloro-2-trifluorométhylperfluorobutane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{I}$).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -60 (m, CF_2I , 2F) ; -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ; -125 et -132 (m, CFCl , 1F) ; -180 (m, CF , 1F).

15 Exemple 4

Télomérisation du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

- En utilisant le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 2, sont
20 introduits 82,5 g (0,294 mol) de 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane et après refroidissement et vide, 35 g (0,300 mole) de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. La réaction est réalisée à 170 °C pendant 16 heures et la pression maximale atteint 53 bars puis chute progressivement jusqu'à 24 bars. Le rendement est de 78 %. Le
25 monoadduit, soit le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane (95 %), est distillé ($T_{Eb} = 115-119\text{ °C} / 24\text{ mm Hg}$) et contient deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -67 (m, ClCF_2 , 2F) ; -69 à -72 (partie X d'un système ABX m CFCH 1F) ; -98 à -105 (système AA' CF_2CFCl 2F) ;

- 47 -

-120 à -126 (m, ClCF_2CFCl , 1F).

L'isomère minoritaire, le 1,2,3-trichloro-4-iodoperfluorobutane (5 %), contient également deux diastéréoisomères.

5

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -49 à -53 (système AB, CF_2I , 2F) ;

-67 (m, ClCF_2 , 2F) ; -115 (partie X, CFClCF_2 , 1F) ;

-118 à -123 (m, ClCF_2CFCl , 1F).

10 Exemple 5

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 4-iodo-1,2-dichloro-1,1,2,4,4-pentafluorobutane

Le même réacteur de 300 ml décrit à l'exemple 2 contenant 62,5 g
15 (0,182 mol) de 4-iodo-1,2-dichloro-1,1,2,4,4-pentafluorobutane et 82 g
(0,547 mol) d'HFP est chauffé sous agitation à 210 °C pendant 3 jours.
La pression passe de 77 bars à 32 bars. Le rendement est de 70 %. Le
monoadduit, soit le 6,7-dichloro-2-iodo-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-
undécafluoroheptane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$), est distillé (T_{Eb} =
20 110-118 °C / 22 mm Hg) et contient deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -74 (m, CF_3 , 3F) ;

-110 (système AB, CH_2CF_2 , 2F) ; -118 à -122 (m, CFCl , 1F) ;

-120 (système AB, CF_2CF , 2F) ; -145 (m, CF, 1F).

25

Exemple 6

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane

- 40 -

Le même réacteur que celui employé dans l'exemple 2 contenant 73,5 g (0,186 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCI}$ et 78 g (0,52 mol) d'HFP est chauffé à 230 °C pendant 3 jours. La pression maximale de 65 bars chute jusqu'à 24 bars. Après réaction, le brut est distillé et après élimination de l'agent de transfert qui n'a pas réagi, le monoadduit ($T_{\text{Eb}} = 48-51$ °C/ 0,1 mm Hg) est obtenu avec un rendement de 76 %. Ce monoadduit, soit le 4,6,7-trichloro-2-iodoperfluoroheptane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$), contient trois diastéréoisomères.

10 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -73 (m, CF_3 , 3F) ; -99 à -100 (m, CF_2 central et CF_2CF , 4F) ; -114 à -119 (m, CFCl central, 1F) ; -121 et -125 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -146 (m, CF, 1F).

Exemple 7

15 **Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2-dichloro-4-iodoperfluoropentane**

Le même réacteur de 300 ml contenant 180,3 g (0,42 mol) de 1,2-dichloro-4-iodoperfluoropentane et 30 g (0,47 mol) de VDF est chauffé à 180 °C pendant 15 heures. La pression maximale de 27 bars chute vers 9 bars. Après réaction, le brut est distillé avec un rendement de 75 %. Le produit obtenu ($T_{\text{Eb}} = 80-86$ °C / 20 mm Hg), soit le 1,2-dichloro-6-iodo-4-trifluorométhyl-1,1,2,3,3,4,6,6-octafluorohexane, contient deux diastéréoisomères.

25

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -38 (m, CF_2I , 2F) ; -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -73 (m, CF_3 , 3F) ; -110 et -118 (système AB, CF_2 central, 2F) ; -121 et -126 (m, CFCl , 1F) ; -182 (m, CF, 1F).

Exemple 8**Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane**

- 5 Le même réacteur de 300 ml contenant 90,2 g (0,23 mol) de 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane et 28 g (0,43 mol) de VDF est chauffé à 180 °C pendant 16 heures, au cours de laquelle la pression passe de 25 bars à 7 bars. Après réaction, le monoadduit, soit le 1,2,4-trichloro-6-iodo-1,1,2,3,3,4,6,6-octafluorohexane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$) est
- 10 distillé ($T_{\text{Eb}} = 42-47\text{ °C} / 20\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 79 %. Deux diastéréoisomères sont présents.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2 , 2H).

- 15 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -38 (m, CF_2I , 2F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -95 à -100 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCl}$, 2F) ; -114 à -117 (m, CFCICH_2 , 1F).

Exemple 9**Synthèse du 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-chlorure de sulfonyle**

20

- Un tricol équipé d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote contenant 100,1 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 82,0 g de NaHCO_3 , 250 ml d'eau et 150 ml d'acétonitrile est chauffé à 40 °C sous agitation. A cette température, 74,2 g (0,265 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCII}$ y sont additionnés goutte
- 25 à goutte (la durée de l'addition est d'environ 45 minutes) sous azote et sous agitation vigoureuse. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à 40 °C pendant 15 heures. L'acétonitrile est évaporée et la phase fluorée extraite au chloroforme. Le brut est lavé trois fois avec 120 ml d'eau

à 40 °C avec NaCl . Après séchage et élimination du chloroforme, une cir-

brune est obtenue. Ce sulfinat de sodium perhalogéné est dissout dans 250 ml d'eau et versé dans un bicol équipé d'une entrée de gaz et d'un piège rempli de carboglace dont l'extrémité supérieure est connectée à une garde contenant une solution de soude concentrée. On fait buller du
5 chlore dans le mélange réactionnel pendant environ 45 minutes puis laisse la solution agitée pendant une heure supplémentaire. Le brut réactionnel est lavé avec une solution aqueuse de NaHCO_3 puis extrait au chloroforme et séchée sur MgSO_4 . Après filtration puis évaporation du chloroforme, le
10 chlorure de sulfonyl perhalogéné, soit le 1,2-dichloro-1,2,2-trifluoroéthane-1-chlorure de sulfonyl, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 91-93^\circ\text{C} / 760\text{ mm Hg}$).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -70 (m, ClCF_2 , 2F) ; -115 et -118 (m, CFCl , 1F).

15 Exemple 10

Synthèse du 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-chlorure de sulfonyl

Dans les mêmes conditions expérimentales qu'à l'exemple 9, 91,0 g
20 (0,265 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont ajoutés goutte à goutte à 40°C dans un tricol contenant 100,1 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 82,0 g de NaHCO_3 , 250 ml d'eau et 150 ml d'acétonitrile. Les mêmes procédés et traitements qu'à l'exemple 9 sont utilisés puis la chloration est également réalisée dans les
25 mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 9. Le chlorure de sulfonyl, soit le 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-chlorure de sulfonyl, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 41-44^\circ\text{C} / 22\text{ mm Hg}$).

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (système AB, CH_2 , 2H).

- 31 -

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-96 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16 \text{ Hz}$, CH_2CF_2 , 2F) ; -118 à -122 (m, CFCl , 1F).

Exemple 11

5 Synthèse du 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoro-pentane-2-chlorure de sulfonyle

Comme précédemment, 90,2 g (0,210 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 79,2 g de
10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 65,1 g de NaHCO_3 , 200 ml d'eau et 120 ml d'acétonitrile. Après le même traitement, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 48\text{-}51 \text{ °C} / 23 \text{ mm Hg}$) avec un rendement de 68 %. Le chlorure de sulfonyle, soit le 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropentane-2-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

15

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-110 à -114 (m, CF_2CF , 2F) ; -116 à -121 (m, CFCl , 1F) ;
-195 (m, CF, 1F).

20 Exemple 12

Synthèse du 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-butane-1-chlorure de sulfonyle

Comme précédemment, 83,1 g (0,210 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCI}$ sont
25 ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 80,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 65,0 g de NaHCO_3 , 200 ml d'eau et 120 ml d'acétonitrile. Après réaction puis même traitement, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 162\text{-}166 \text{ °C} / 22 \text{ mm Hg}$) obtenu avec un rendement de 65 % après distillation. Le chlorure de sulfonyle, soit le 1,3,4-trichloro-

1,2,2,3,4,4-hexafluorobutane-1-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -105 à -110 (m, CF_2 central, 2F) ; -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ; -132 (m, CFClSO_2Cl , 1F).

Exemple 13

Synthèse du 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoro-heptane-2-chlorure de sulfonyle

10

De même qu'à l'exemple précédent, 47,1 g (0,095 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 36,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 30,1 g de NaHCO_3 , 90 ml d'eau et 53 ml d'acétonitrile. Après réaction et traitement, la chloration est réalisée produisant, après purification et distillation, un liquide ($T_{\text{Eb}} = 55-59$ °C / 0,1 mm Hg) obtenu avec 69 % de rendement. Le chlorure de sulfonyle, soit le 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoroheptane-2-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

20 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-110 (m, CF_2CH_2 , 2F) ; -118 et -122 (m, CFCl , 1F) ;
-120 (m, CF_2CF , 2F) ; -195 (m, CF , 1F).

25

Exemple 14

Synthèse du 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoro-heptane-2-chlorure de sulfonyle

À partir du même dispositif expérimental que précédemment, 29,5 g (0,054 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,3 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,2 g de NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction et purification, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 69-74$ °C / 0,1 mm Hg) obtenu avec 66 % de rendement après distillation. Le chlorure de sulfonyle, soit le 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-chlorure de sulfonyle, présente trois diastéréoisomères.

10

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-115 (m, CFCI central, 1F) ; -116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ;
-120 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCl}$, 2F) ; -125 (m, CF_2CF , 2F) ; -195 (m, CF, 1F).

15 Exemple 15

Synthèse du 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle

Comme précédemment, 26,2 g (0,053 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,2 g de NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction, traitement et chloration, le chlorure de sulfonyle correspondant ($T_{\text{Eb}} = 42-45$ °C / 0,2 mm Hg) a été obtenu avec un rendement de 62 % après distillation. Le composé, soit le 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

25

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2).

- 54 -

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-112 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16,2$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ; -116 à -121 (m, CFCCl , 1F) ;
-125 (m, CF_2 central, 2F) ; -182 (m, CF, 1F).

5 Exemple 16

Synthèse du 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que celles des exemples précédents, 24,5 g
10 (0,054 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{ClCH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont additionnés goutte à
goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,1 g de
 NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction, traitement
et chloration, le chlorure de sulfonyle contenant deux motifs CTFE et un
15 motif VDF est obtenu ($T_{\text{Eb}} = 53\text{-}56$ °C / 0,3 mm Hg) avec un rendement
de 65 % après distillation. Le produit, soit le 3,5,6-trichloro-
1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle présente deux
diastéréoisomères.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -110 (m, CFCClCH_2 , 1F) ;
-112 (t, $^3J_{\text{HF}} = 15,9$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ; -116 à -121 (m, $\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{Cl}$, 1F) ;
-120 (m, CF_2 central, 2F).

25 Exemple 17

Synthèse du 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle

71,2 g (0,285 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{ClSO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte
dans un tricol équipé d'un réfrigérant (surmonté d'une garde à siphon) et

- 55 -

d'une arrivée d'azote sec, et contenant 250 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé et sec et 100,2 g de fluorure de potassium activé fortement agités. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 12 heures sous agitation vigoureuse et, après filtration et traitement, le brut
5 est distillé. Le fluorure de sulfonyle, soit le 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu ($T_{Eb} = 85-87\text{ °C} / 760\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 83 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ;
10 -72 (système AB, ClCF_2 , 2F) ; -115 (t, $^3J_{FF} = 15\text{ Hz}$, CFCl , 1F).

Exemple 18

Synthèse du 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle

15 Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 17, 15,0 g (0,048 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte dans un tricol contenant 42 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 16,7 g (0,287 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
20 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{Eb} = 35-37\text{ °C} / 32\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 80 %.

25 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-116 à -122 (m, CFCl , 1F) ; -117 (t, $^3J_{HF} = 16,2\text{ Hz}$, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$).

Exemple 19**Synthèse du 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoro-pentane-2-fluorure de sulfonyle**

- 5 En utilisant le même protocole expérimental que celui décrit à l'exemple 17, 18,2 g (0,045 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont ajoutés goutte à goutte dans un tricol contenant 40 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 15,8 g (0,273 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 12 heures. Après filtration et traitement, le
- 10 fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropentane-2-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 43-45\text{ °C} / 25\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 82 %.

- RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45(s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
- 15 -71 (m, CF_3 , 3F) ; -110 à -114 (m, CF_2CF , 2F) ;
-116 à -121 (m, CFCl , 1F) ; -197(m, CF, 1F).

Exemple 20**Synthèse du 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-butane-1-fluorure de sulfonyle**

- Comme précédemment, 17,8 g (0,048 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCISO}_2\text{Cl}$ sont additionnés progressivement à un mélange constitué de 42,2 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 16,9 g (0,29 mol) de fluorure de
- 25 potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 12 heures sous forte agitation. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 61-63\text{ °C} / 23\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 85 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-105 à -110 (m, CF_2 central, 2F) ; -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ;
-135 (m, CFClSO_2F , 1F).

5 Exemple 21

Synthèse du 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que précédemment, 16,2 g (0,034 mol) de
10 $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte dans
un tricol contenant 30 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 12,1 g
(0,209 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle
correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 53\text{-}55\text{ °C} / 20\text{ mm Hg}$) avec un rendement
15 de 83 %. Le composé, soit le 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,1 (m, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -110 (m, CF_2CH_2 , 2F) ; -118 et -122 (m, CFCl , 1F) ;
-120 (m, CF_2CF , 2F) ; -197 (m, CF , 1F).

25 Exemple 22

Synthèse du 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle

Selon le même dispositif expérimental qu'à l'exemple 17, 13,7 g (0,026 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont lentement ajoutés, sous forte agitation, à un mélange constitué de 23 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé et de 9,2 g (0,159 mol) de fluorure de potassium, chauffés à 80 °C pendant 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 110\text{-}114\text{ °C} / 19\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 79 %. Le produit, soit le 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle, présente trois diastéréoisomères.

10

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -115 (m, CFCl central, 1F) ;
-116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -120 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCI}$, 2F) ;
-125 (m, CF_2CF , 2F) ; -197 (m, CF , 1F).

15

Exemple 23

Synthèse du 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que précédemment, 15,5 g (0,033 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte à un mélange composé de 29 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 11,6 g (0,200 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 14 heures, sous forte agitation. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 57\text{-}60\text{ °C} / 21\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 85 %. Le composé, soit le 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

- 59 -

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,2 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -114 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16,3$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ;
5 -116 à -121 (m, CFCl , 1F) ; -125 (m, CF_2 central, 2F) ; -182 (m, CF , 1F).

Exemple 24

Synthèse du 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle

10

Dans les mêmes conditions que précédemment, 15,6 g (0,036 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont lentement additionnés dans un tricol contenant 32 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 12,7 g (0,218 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
15 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 72-74$ °C / 21 mm Hg) avec un rendement de 85 %. Le produit, soit le 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

20

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-110 (m, CFCICH_2 , 1F) ; -114 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ;
25 -116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -120 (m, CF_2 central, 2F).

Exemple 25

Synthèse du trifluorovinyl fluorure de sulfonyle

Un ballon à trois tubulures équipé d'un système de distillation (colonne vigreux, réfrigérant et trois ballons récepteurs situés dans de la glace), d'une ampoule de coulée et d'une arrivée d'azote, contient 31,2 g (0,477 mol) de zinc activé par un mélange constitué de 1,40 g d'acide acétique et de 1,40 g d'anhydride acétique dans 85 ml de DMF anhydre. Le mélange est chauffé à 110 °C dans lequel sont ajoutés goutte à goutte, à cette température, 48,6 g (0,207 mol) de 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle. Le trifluorovinyl fluorure de sulfonyle se distille ($T_{\text{Eb}} = 52 \text{ °C} / 760 \text{ mm Hg}$) au fur et à mesure de sa formation. Le rendement est de 63 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +53 (s, SO_2F , 1F) ; -91 (dd, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3 \text{ Hz}$, F_a , 1F) ; -106,2 (dd, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,3 \text{ Hz}$, F_b , 1F) ; -165,3 (dd, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5 \text{ Hz}$, F_c , 1F).

Exemple 26

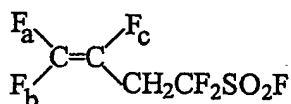
Synthèse du 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle ($\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$)

Un tricol équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote contient un barreau aimanté, 11,07 g (0,169 mol) de zinc activé par un mélange constitué de 1,0 g d'acide acétique et 1,0 g d'anhydride acétique, et 50 ml de DMF anhydre. Après avoir chauffé le mélange jusqu'à 90 °C, 22,0 g (0,074 mol) de 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle y sont ajoutés goutte à goutte, sous forte agitation. Après addition totale, le milieu réactionnel est laissé agité, à 90 °C pendant 5 heures. Après réaction et refroidissement, l'excès de zinc est filtré puis le brut réactionnel additionné de 50 ml de chloroforme est lavé à l'eau acide (HCl 20 %) trois fois, neutralisé avec NaHCO_3 , puis lavé à l'eau et

enfin séché sur Na_2SO_4 . Après filtration et évaporation du chloroforme, le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle est distillé ($T_{\text{Eb}} = 48-52^\circ\text{C} / 20\text{ mm Hg}$). Le rendement est de 66 %.

- 5 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 2,95 (ddt, $^3J_{\text{HF}} = 15,3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 12,1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 3,5\text{ Hz}$).

- RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -102,4 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ;
 -106,5 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 88,8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 33,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaH}} = 2,3\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;
 10 -125,8 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 88,8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 113,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbH}} = 3,7\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;
 -175,2 (ddt, $^3J_{\text{FcFb}} = 114,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFa}} = 33,1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcH}} = 22,3\text{ Hz}$, F_c , 1F).



15 Exemple 27

Synthèse du 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle ($\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$)

- Dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'exemple 26,
 20 25,1 g (0,065 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnées goutte à goutte dans 9,78 g (0,149 mol) de zinc activé fortement agités dans 50 ml de DMF anhydre. Après addition complète, réaction et traitement, le monomère trifluorovinyle fluorure de sulfonyle est distillé ($T_{\text{Eb}} = 50-53^\circ\text{C} / 23\text{ mm Hg}$). Ce composé, soit le
 25 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle, est obtenu suivant un rendement de 58 %.

- 62 -

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -76,3 (m, CF_3 , 3F) ;
 -92,1 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,2$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,5$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,0$ Hz, Fa, 1F) ;
 -105,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,5$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,5$ Hz, $^4J_{\text{FbF}} = 27,8$ Hz, Fb, 1F) ;
 -118,2 (m, CF_2 , 2F) ; -189,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,8$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,2$ Hz,
 5 $^3J_{\text{FcF}} = 14,2$ Hz, Fc, 1F) ; -205,1 (m, CF, 1F).

Exemple 28

Synthèse du 1-chloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle

10

Selon le même dispositif qu'utilisé à l'exemple 26, 16,1 g (0,046 mol) $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCISO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 6,85 g (0,105 mol) de zinc activé dans 40 ml de DMF anhydre. Après réaction et traitement, le monomère chlorofluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est
 15 distillé ($T_{\text{Eb}} = 62-68$ °C / 22 mm Hg). Ce produit, soit le 1-chloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 62 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ;
 20 -76 à -78 (partie X du système ABX, CFCl) ;
 -92,4 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 48,8$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 38,6$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 5,9$ Hz, Fa, 1F) ;
 -115 à -120 (système AB complexe, $^4J_{\text{FFa}} = 6,0$ Hz, $^3J_{\text{FFb}} = 27,2$ Hz) ;
 -104,9 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,2$ Hz, $^4J_{\text{FbF}} = 27,4$ Hz, Fb, 1F) ;
 -188,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 38,7$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,4$ Hz, $^3J_{\text{FcF}} = 14,5$ Hz).

25

Exemple 29

Synthèse du 1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour l'exemple 26, 15,1 g (0,033 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 5,02 g (0,077 mol) de zinc activé fortement agités dans 35 ml de DMF anhydre. Après réaction et traitement, le monomère contenant un motif VDF et un motif HFP à extrémité fluorure de sulfonyle est distillé ($T_{\text{Eb}} = 49-53\text{ }^\circ\text{C} / 21\text{ mm Hg}$). Ce monomère, soit le 1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 61 %.

10 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,1 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -75,9 (m, CF_3 , 3F) ;

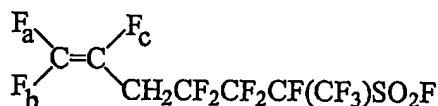
-105,9 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 87,9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 33,0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaH}} = 2,2\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;

-110,2 (m, CH_2CF_2 , 2F) ; -120,6 (m, CF_2CF , 2F) ;

15 -125,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 88,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 113,9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbH}} = 3,5\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;

-175,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFb}} = 114,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFa}} = 33,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcH}} = 22,4\text{ Hz}$, F_c , 1H) ;

-204,5 (m, CF, 1F).



20

Exemple 30

Synthèse du 4-chloro-1,1,1,2,3,3,3,4,5,5,6,7,7-dodéca-fluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle

25 Selon le même dispositif expérimental qu'utilisé à l'exemple 26, 10,0 g (0,020 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 3,00 g (0,046 mol) de zinc activé et 30 ml de DMF

anhydre. Après réaction et traitement, le monomère à extrémité fluorure de sulfonyle contenant un motif CTFE et un motif HFP est distillé ($T_{Eb} = 66-68\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ mm Hg}$). Ce composé, soit le 4-chloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle, est
 5 obtenu avec un rendement de 59 % et présente deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -76,2 (m, CF_3 , 3F) ;
 -91,9 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaF}} = 5,9\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;
 -105,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbF}} = 27,5\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;
 10 -108 à -110 (système complexe, $^4J_{\text{FFa}} = 5,9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FFb}} = 27,4\text{ Hz}$,
 $^3J_{\text{FFc}} = 14,3\text{ Hz}$, CF_2CFCl , 2F) ; -110 à -118 (m, CF_2CF , 2F) ;
 -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ; -190,2 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,5\text{ Hz}$,
 $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcF}} = 14,2\text{ Hz}$, F_c , 1F) ; -205,3 (m, CF, 1F).

15 Exemple 31

Synthèse du 3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que précédemment, 12,2 g (0,027 mol) de
 20 $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sont ajoutés lentement à 4,05 g
 (0,062 mol) de zinc activé par un mélange d'acide acétique et d'anhydride
 acétique dans 30 ml de DMF anhydre. Après filtration et traitement le
 monomère à extrémité fluorure de sulfonyle correspondant est distillé
 ($T_{Eb} = 81-84\text{ }^{\circ}\text{C} / 22\text{ mm Hg}$). Ce produit, soit le 3-trifluorométhyl-
 25 1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu
 suivant un rendement de 53 %.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,2 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -73,9 (m, CF_3 , 3F) ;
 -89,8 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,2$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,1$ Hz, F_a , 1F) ;
 -96,8 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ; -105,7 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,2$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,4$ Hz,
 $^4J_{\text{FbF}} = 27,3$ Hz, F_b , 1F) ; -119,2 (m, CF_2 , 2F) ; -182,2 (m, CF, 1F) ;
 5 -189,9 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,4$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5$ Hz, $^3J_{\text{FcF}} = 14,3$ Hz, F_c , 1F).

Exemple 32

Synthèse du 3-chloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle

10

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans l'exemple 26, 13,05 g (0,031 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 4,75 g (0,072 mol) de zinc activé dans 30 ml de DMF anhydre. Après addition, réaction et traitement, le
 15 monomère formé est distillé ($T_{\text{Eb}} = 82-86$ °C / 22 mm Hg). Ce composé, soit le 3-chloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 63 %.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (système AB, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ;
 -91,1 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 48,8$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,0$ Hz, F_a , 1F) ;
 -96,2 (m, CH_2CF_2 , 2F) ; -106,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,2$ Hz,
 $^4J_{\text{FbF}} = 27,2$ Hz, F_b , 1F) ; -115 à -120 (m, CF_2CFCl , 2F) ;
 25 -118 à -122 (m, CFCl , 1F) ; -190,2 ($^3J_{\text{FcFa}} = 39,5$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,4$ Hz,
 $^3J_{\text{FcF}} = 14,2$ Hz, F_c , 1F).

Exemples 33-36

Copolymérisations radicalaires VDF / $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$) et VDF / HFP / $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$)

Dans un réacteur en Hastelloy de 160 ml, équipé de deux vannes, d'un
5 disque de sécurité et d'un manomètre, sont introduits 12,8 g (0,056 mol)
de $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$), 0,61 g (0,0026 mol) de
peroxypivalate de tertibutyle et 55,0 g d'acétonitrile (exemple 34,
tableau 1). Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi à -80 °C, puis
sont introduits 13,3 g (0,208 mole) de fluorure de vinylidène (VDF). Le
10 réacteur est laissé revenir à température ambiante, puis il est chauffé à
75 °C dans un bain d'huile pendant 15 heures. Après refroidissement à
température ambiante puis dans la glace, le réacteur est dégazé.
L'acétonitrile est partiellement évaporée, puis le copolymère est précipité
par addition lente, en goutte à goutte, dans 200 ml de pentane froid
15 fortement agité. Le copolymère colle aux parois de l'ermeneyer et après
décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids
constant, 9,9 g de produit très visqueux orangé sont obtenus. Le
rendement est de 38 %. Les déplacements chimiques des groupements
fluorés des copolymères et terpolymères ainsi obtenus (tableau 3) ont été
20 déterminés sans ambiguïté à partir de tous les monomères et polymères
obtenus dont les détails expérimentaux et les résultats sont donnés dans le
tableau 1 et en partie expérimentale.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC), au moyen d'un appareil
25 Perkin Elmer Pyris 1 étalonné à l'indium et à l'octadécane, à partir d'un
échantillon de copolymère d'environ 15 mg, a été réalisée par trois cycles
de chauffe de -100 °C à +165 °C (à 40 puis 20 °C / min) / refroidissement
de +165 °C à -100 °C (à 320 °C / min). Les résultats sur les copolymères
ont conduit à la mise en évidence d'une seule température de transition

vitreuse (T_g) correspondant au point d'inflexion du saut enthalpique. Les deuxième et troisième cycles ont donné des valeurs de T_g reproductibles. Dans le cas de l'exemple 34, la T_g du copolymère est de $-24,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 5 Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareillage TGA 51-133, Texas Instruments, sous air, avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Pour l'exemple 34, une perte de 5 % du copolymère sous air est observée à partir de $294\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 Exemples 37-39

Synthèse d'élastomères fluorosulfonés par copolymérisations radicalaires VDF / HFP / $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$)

- Comme dans le cas des exemples 37-39 (tableau 1), nous avons utilisé un
- 15 réacteur en Hastelloy de 160 ml (identique à celui utilisé lors des exemples 33-36) dans lequel sont introduits 8,2 g (0,026 mol) de $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$, 0,22 g (0,0015 mol) de peroxyde de tertiobutyle et 45,2 g d'acétonitrile. Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis sont introduits successivement 13,4 g (0,089 mol)
- 20 d'hexafluoropropène (HFP) puis 15,2 g (0,238 mol) de fluorure de vinylidène (VDF). On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis il est chauffé à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une période de 18 heures au cours de laquelle la pression passe par un maximum de 32 bars puis chute jusqu'à 17 bars. Après refroidissement dans de la glace, le réacteur est dégazé et
- 25 14,5 g de VDF et d'HFP n'ayant pas réagi ont été relargués (le taux de conversion de monomères gazeux est de 49 %). La caractérisation par RMN du ^{19}F du brut réactionnel montre que 61 % du monomère sulfoné a réagi (la présence du signal caractéristique centré à -205 ppm fait état de la présence du monomère $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ n'ayant pas totalement réagi).

L'acétonitrile est partiellement évaporée puis, comme dans l'exemple précédent, le copolymère est précipité par addition lente, en goutte à goutte, dans 300 ml de pentane froid fortement agité. Après décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids constant, on obtient

5 22,4 g de produit très visqueux orangé. Le rendement massique est de 55 %. Le spectre RMN du ^{19}F permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des trois comonomères à partir des signaux caractéristiques des différents groupements fluorés contenus dans les motifs constitutifs de VDF (73,5 %) ; de $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ (4,8 %) et d'HFP

10 (21,7 %) (tableau 4). L'analyse calorimétrique (DSC) a montré l'absence de pic attribué à une fusion mais la présence d'un saut enthalpique attribué à une unique température de transition vitreuse ($T_g = -20\text{ °C}$). L'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sous air à 10 °C / min a montré que ce copolymère perdait environ 5 % de sa masse à 301 °C. Les détails

15 expérimentaux et les résultats des autres exemples sont résumés dans le tableau 2. L'analyse RMN du ^{19}F caractérisant des différents déplacements chimiques des divers groupements fluorés sont indiqués dans le tableau 4.

20 Commentaires

Cette invention décrit donc notamment la synthèse de nouveaux monomères hautement fluorés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F) contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE, et de leurs

25 copolymères élastomères fluorés à base de comonomères fluorés commerciaux (tels que le VDF, l'HFP ou le CTFE) et éventuellement d'autres alcènes fluorés. L'originalité de cette invention réside sur les faits suivants :

- 1°) la préparation de monomères trifluorovinylés originaux contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F), réactifs en copolymérisation avec des alcènes fluorés commerciaux ou des monomères fluorés fonctionnels ;
5
- 2°) la synthèse d'élastomères fluorés à base de ces monomères perfluorovinylés contenant du VDF, et/ou de l'HFP et à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F), et éventuellement d'autres alcènes fluorés, est réalisée avec le VDF et/ou l'HFP au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE), ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés ;
10
- 3°) la synthèse des élastomères fluorés dont il est question dans cette invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) ;
15
- 4°) les élastomères fluorés réticulables obtenus par la présente invention sont de composition minoritaire en monomères trifluorovinylés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F) contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE, de structure $\text{F}_2\text{C}=\text{CFW}(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_x(\text{C}_3\text{F}_6)_y(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl})_z\text{SO}_2\text{F}$ où W représente un atome d'oxygène ou aucun atome ; x étant un nombre entier naturel compris entre 0 et 10 inclus ; y = 0 ou 1 et z = 0 ou 1, et majoritaire en VDF ;
20
25
- 5°) les élastomères fluorosulfonés synthétisés par ladite invention présentant de très faibles températures de transition vitreuse (T_g)

- 70 -

ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie (« aid processing » ou agents de mise en œuvre), ou d'autres industries de pointe (aérospatiale, électronique ou industries automobiles, pétrolière, de transport de fluides corrosifs, acides ou très froids tels que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène liquides) et comme matériaux du secteur de l'énergie (par exemple des membranes de piles à combustible alimentées notamment à l'hydrogène ou au méthanol). De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir de ces élastomères ; et

6°) les élastomères fluorosulfonés sont facilement réticulables avec des hexaméthylidisilazanes; cette réticulation améliore de façon significative les propriétés de résistance à l'oxydation et aux solvants, aux hydrocarbures, aux carburants, aux acides, aux bases et aux milieux agressifs.

Parmi les avantages reliés à la présente invention ont peut notamment mentionner :

20

1°) la préparation de monomères trifluorovinylques originaux à extrémité fluorure de sulfonyle contenant du VDF ou de l'HFP par voie synthétique simple (à partir de mono-addition radicalaire d'agents de transfert commerciaux ou de synthèse sur le CTFE, le VDF ou l'HFP ou par (co)télomérisation de ces alcènes fluorés) ; ces monomères fluorosulfonés ne contiennent pas de pont éther ;

25

2°) lesdits monomères fluorosulfonés sont réactifs en copolymérisation.

- 3°) le procédé de copolymérisation est réalisé en mode de fonctionnement en cuvette (type « batch ») ;
- 5 4°) le procédé dont il est question dans cette invention s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques, facilement disponibles dans le commerce ;
- 10 5°) le procédé de ladite invention consiste en une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques, facilement disponibles commercialement ;
- 6°) le tétrafluoroéthylène (TFE) n'est pas utilisé dans cette invention ;
- 15 7°) l'oléfine fluorée qui entre dans la composition des élastomères fluorés préparés par ladite invention est le fluorure de vinylidène (VDF) ; celle-ci est nettement moins coûteuse et beaucoup moins dangereuse à manipuler que le TFE et confère aux élastomères obtenus une bonne résistance à l'oxydation, aux agents chimiques, 20 aux solvants polaires et au pétrole et une diminution appréciable de la température de transition vitreuse (T_g) ;
- 8°) les élastomères fluorés dont il est question dans ladite invention sont préparés à partir des monomères originaux précités au point 1°) dont leur copolymérisation avec le VDF et leur 25 terpolymérisation avec le VDF et l'HFP n'ont jamais fait l'objet de travaux décrits dans la littérature. De plus, ces monomères sulfonés par le biais de leur fonction fluorure de sulfonyle, permettent de

- 72 -

créer des sites de réticulation (par exemple de type sulfonimide) dans ces élastomères ;

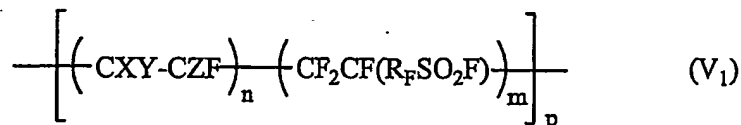
5 9°) les élastomères fluorés obtenus par ce procédé présentent de très faibles températures de transition vitreuse, celles-ci étant préférentiellement inférieures à -20 °C ; et

10 10°) ces copolymères fluorosulfonés peuvent être facilement réticulés au moyen d'hexaméthylidisilazane, conduisant ainsi à des matériaux stables, inertes et insolubles dans tous solvants, hydrocarbures ou acides forts.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications
15 peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la
20 présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule V_1 :

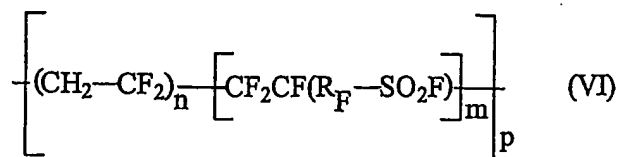


dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène ou de fluor ou un groupement CF_3 ;

n, m et p représentant indépendamment des nombres entiers naturels qui sont préférentiellement compris pour n entre 1 et 20 pour m entre 1 et 10 et pour p entre 5 et 400; et

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

2. Copolymères statistiques fluorofonctionnels selon la revendication 1 répondant à la formule VI :



- 74 -

dans laquelle : n, m et p sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 1 et 20 pour n, entre 1 et 10 pour m et entre 5 et 400 pour p ;

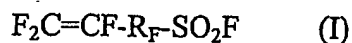
5 et dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

- 10 3. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 1 ou 2, dans lesquels n est compris entre 3 et 10.
4. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquels m est compris entre 1 et 5.
- 15 5. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquels p est compris entre 10 et 300.
6. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant de 68 à 96 % en mole de fluorure de vinylidène.
- 20 7. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant de 4 à 32 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.
- 25 8. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 7, dans lesquels les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à

- 75 -

extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

9. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 7, dans lesquels
 5 les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à
 extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère
 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.
10. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des
 10 revendications 1 à 9, comprenant la réaction d'un composé de
 formule I :

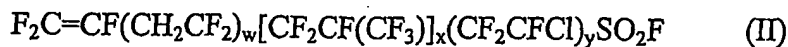


- 15 dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis
 dans le groupe constitué par les motifs fluorure
 de vinylidène, hexafluoropropène et
 chlorotrifluoroéthylène ;

- 20 avec un composé répondant à la formule V :



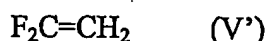
11. Procédé de préparation des copolymères selon la revendication 10,
 25 dans lequel le composé I est de formule II :



- 76 -

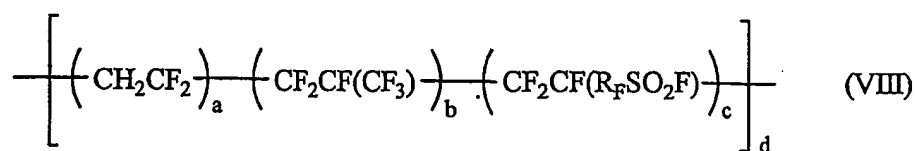
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

12. Procédé de préparation d'un copolymère selon la revendication 2, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule V' :



avec un composé répondant à la formule I telle que définie dans la revendication 10 ou 11.

13. Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VIII :



dans laquelle : a, b, c et d représentant indépendamment des nombres entiers naturels, tels que le rapport a/b varie de 1 à 15, le rapport a/c varie de 1 à 25 et d varie de 10 à 400 ;

et dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure

- 77 -

de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

14. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 13, dans
5 lesquels le rapport a/b varie de 2 à 10.
15. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 13 ou 14,
 dans lesquels le rapport a/c varie de 2 à 15.
- 10 16. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 15, dans lesquels d varie de 25 à 250.
- 15 17. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 16 contenant de 54 à 87 % en mole de fluorure
 de vinylidène.
- 20 18. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 17 contenant de 11 à 34 % en mole
 d'hexafluoropropène.
19. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 18 contenant de 2 à 12 % en mole de monomère
 trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.
- 25 20. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 19 dans lesquels
 les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à
 extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère 1,1,3,4,4-
 pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

- 78 -

21. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 20, caractérisés en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

- 5 -SO₂F ;
- CF₂CF(CF₃)- ;
- tBuO-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
- 10 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- 15 -CH₂CF₂SO₂F ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F-SO₂F)-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂- ;
- 20 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)- ;

25 associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :

- +45;
- 70 à -75 ;
- 30 -83 ;

- 79 -

- 5 -91 ;
 -92 ;
 -93 ;
 -95 ;
 -105 ;
 -108 ;
 -110 ;
 -112 ;
 -113 ;
10 -116 ;
 -120 ;
 -121 ;
 -122 ;
 -127 ;
15 -161 à -165 ; et
 -180 à -185.

22. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 19 dans lesquels
les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à
20 extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère
1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.

23. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 22, caractérisés
en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements
25 fluorés suivants :

- SO₂F ;
 -CF₂CF(CF₃)- ;
 -CF₂CF(CF₃)SO₂F ;
30 tBuO-CF₂CH₂- ;

- 80 -

- $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$ et $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
5 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
10 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;

15 associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

- +45 ;
-70 à -75 ;
20 -75 à -77 ;
-83 ;
-91 ;
-95 ;
-108 ;
25 -110 ;
-113 ;
-116 ;
-120 ;
-122 ;
30 -125 ;

- 81 -

-180 ;
-182 ; et
-205.

- 5 24. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 23 ou tels qu'obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisés en ce qu'ils sont des élastomères fluorosulfonés réticulables.
- 10 25. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 24 ou tels qu'obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, présentant de basses températures de transition vitreuse (T_g).
- 15 26. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 25 présentant une température de transition vitreuse, mesurées selon la norme ASTM E-1356-98, qui est inférieure à 0 °C.
- 20 27. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 26 présentant une température de transition vitreuse comprise entre -30 et -5 °C, bornes comprises.
- 25 28. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 27 présentant une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C.
29. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 28 ou tels qu'obtenus par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisés en ce qu'ils présentent une thermostabilité, mesurée par

analyse thermogravimétrique (« TGA »), jusqu'à 380 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

- 5 30. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 29 caractérisés en ce qu'ils présentent une thermostabilité, mesurée par analyse thermogravimétrique (« TGA »), jusqu'à 315 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

10

31. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 13 à 30, comprenant la réaction :

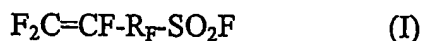
d'un composé répondant à la formule V' :

15



avec un composé de formule I :

20



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ; et

25

avec un composé répondant à la formule VII :



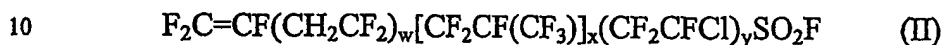
32. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31, réalisé en cuvette (en « batch »).
- 5 33. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, 31 et 32, réalisé en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.
- 10 34. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 33, amorcé en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique ou en présence d'au moins un persulfate.
- 15 35. Procédé de copolymérisation selon la revendication 34, caractérisé en ce que l'amorceur radicalaire est au moins un peroxyde et/ou au moins un perester.
- 20 36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 35, caractérisé en ce qu'il est réalisé en présence de peroxy-pivalate de t-butyle à une température comprise de préférence entre 70 et 80 °C, plus préférentiellement à une température d'environ 75 °C ou en présence de peroxyde de t-butyle à une température de préférence comprise entre 135 et 145 °C, plus préférentiellement à une température d'environ 140 °C.
- 25 37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 36, pour la préparation de copolymères fluorofonctionnels en présence d'au moins un solvant organique préférentiellement choisi dans le groupe constitué par :

- les esters de formule $R-COO-R'$ où R et R' sont des groupements hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH) ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$; et
 - les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$, perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et
 - l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertibutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et
 - par les mélanges correspondants.
38. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que le solvant organique est le perfluoro-n-hexane ou l'acétonitrile.
39. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 38, caractérisé en ce que les rapports molaires initiaux $[amorceur]_0 / \Sigma[monomères]_0$ se situent entre 0,1 et 2 %, de préférence entre 0,5 et 1 %, l'expression $[amorceur]_0$ signifie la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $\Sigma[monomères]_0$ signifie la concentration initiale totale en monomères.
40. Monomères répondant à la formule I :



dans laquelle ; R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

41. Monomères selon la revendication 40 répondant à la formule II :



dans laquelle : w , x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w , entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y .

42. Monomères selon la revendication 41, dans lequel les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène sont statistiquement dispersés, c'est-à-dire qu'ils ne se présentent pas sous forme de blocs.

43. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, dans lequel w est un nombre entier naturel compris entre 0 et 5 inclus.

44. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 43, dans lequel x représente 0 ou 1.

45. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 44, dans lequel y représente 0 ou 1.

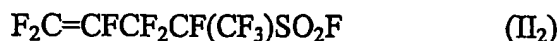
- 86 -

46. Monomère selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, répondant à la formule II₁ :



5

47. Monomère selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, répondant à la formule II₂ :



10

48. Procédé pour la préparation des monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 47 par transformation chimique des télomères de formule III :



15

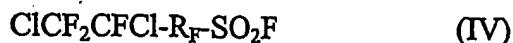
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

20

laquelle transformation chimique étant un procédé comportant au moins deux ou trois des étapes suivantes : sulfination, chloration et fluoration du groupement d'extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$;

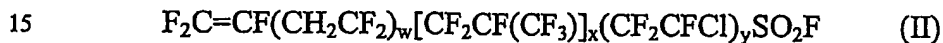
25

en composés de formule IV :



dans laquelle : R_F désigne le groupe
 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w,
 5 x et y sont des nombres entiers naturels variant
 indépendamment entre 0 et 10 (de préférence
 inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de
 préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre
 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
 10 y ;

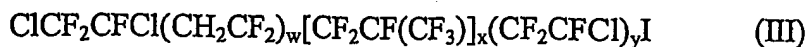
puis par déchloration des télomères fluorosulfonés de formule IV
 ainsi obtenus en composé de formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
 variant indépendamment entre 0 et 10 (de
 préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre
 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
 20 x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal
 à 1) pour y.

49. Utilisation des composés de formule III :

25



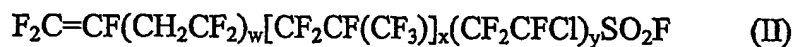
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
 variant indépendamment entre 0 et 10 (de

- 88 -

préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

5

comme composés précurseurs pour l'obtention de composés répondant à la formule II :

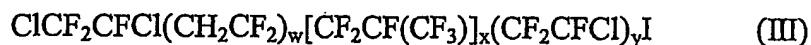


10

dans laquelle : w, x et y ont les mêmes significations que dans la formule III.

50. Télomères répondant à la formule III :

15



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w, entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y.

20

51. Télomères selon la revendication 50 dans lesquels w représente un nombre entier naturel compris entre 0 et 5.

25 52. Télomères selon la revendication 50 ou 51, dans lesquels x représente 0 ou 1.

53. Télomères selon l'une quelconque des revendications 50 à 52, dans lesquels y représente 0 ou 1.

55. Télomère selon l'une quelconque des revendications 50 à 53, répondant à la formule III₂ :

56. Procédé de synthèse des télomères de formules III, III₁ et III₂ tels que définies dans l'une quelconque des revendications 50 à 55 par télomérisation ou par cotélomérisation par étapes du fluorure de vinyldène et/ou de l'hexafluoropropène et/ou du chlorotrifluoroéthylène avec le ClCF₂CFCl₂.

57. Procédé de réticulation des groupements fluorure de sulfonyle d'un copolymère fluorosulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorosulfonés réticulables selon l'une quelconque des revendications 24 à 30, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation, le polymère ainsi obtenu étant caractérisé en ce que au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.

58. Utilisation des élastomères fluorosulfonés réticulables selon l'une

- membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol; pour l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).
- 5
59. Procédé pour la fabrication de membranes de type échangeur d'ions, et préférentiellement de cations, ledit procédé comprenant diverses transformations des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, transformations généralement maîtrisées par la personne du métier, celles-ci étant notamment décrites dans la publication internationale portant le numéro WO 99/38897, et plus
- 10
- 15
60. Procédé de préparation d'électrolytes polymères comprenant la transformation d'un ou plusieurs des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 par mise en œuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.
- 20
61. Procédé de préparation d'ionomères comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 par mise en œuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.
- 25
62. Procédé de préparation de joints (toriques) comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères selon l'une

- 91 -

quelconque des revendications 1 à 39 par mise en oeuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 02/01010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C309/81 C07C21/18 C08F214/18 C08F214/22 C08F214/24
 C08F214/28 C08F228/00 C08F228/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 041 317 A (HARPER GIBBS HUGH ET AL) 26 June 1962 (1962-06-26) cited in the application page 2, column 4, line 16-24; claims 1,2	41-45
X	M. HAUPTSCHIEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 6248-6253, XP002218974 page 6249, column 2, line 10 page 6252, column 1, line 55	50-53
X	M. HAUPTSCHIEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 80, 1958, pages 846-851, XP002218975 page 847; table 1 page 846, column 2, line 29 - line 31 page 847; table 2	50-54,56

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 02/01010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. HAUPTSCHNEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 2549-2553, XP002218976 page 2550, column 2, line 9 - line 11 page 2552, column 2, line 69 -page 2553, column 1, line 5	50-53, 55, 56
A	WO 60-24709 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ;DU PONT (US); YANG ZHEN YU (US)) 4 May 2000 (2000-05-04) the whole document	
A	US 4 396 727 A (ISHIGAKI ISAO ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) the whole document	
A	US 3 714 245 A (BECKERBAUER R) 30 January 1973 (1973-01-30) the whole document	
A	US 4 275 225 A (KRESPAN CARL G) 23 June 1981 (1981-06-23) the whole document	

PCT/CA 02/ 01010

Continuation of Box I.2

Claims nos.: 59-62

The subject matter of Claims 59, 60, 61 and 62 do not fulfill the requirements of PCT Article 6 since it refers to vague and ambiguous characteristics.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 02/01010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3041317	A	26-06-1962	NONE	
WO 0024709	A	04-05-2000	AU 1598700 A BR 9915099 A CA 2342887 A1 CN 1324343 T EP 1124796 A2 JP 2002528433 T WO 0024709 A2	15-05-2000 04-12-2001 04-05-2000 28-11-2001 22-08-2001 03-09-2002 04-05-2000
US 4396727	A	02-08-1983	JP 57085826 A CA 1189018 A1 FR 2494126 A1 GB 2088883 A , B	28-05-1982 18-06-1985 21-05-1982 16-06-1982
US 3714245	A	30-01-1973	NONE	
US 4275225	A	23-06-1981	AU 532555 B2 AU 5635080 A FR 2451359 A2 GB 2048249 A , B IL 59256 A IT 1125484 B NZ 193112 A US 4273728 A US 4273729 A US 4292449 A US 4349650 A	06-10-1983 18-09-1980 10-10-1980 10-12-1980 15-06-1983 14-05-1986 23-11-1982 16-06-1981 16-06-1981 29-09-1981 14-09-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Internationale No

PCT/CA 02/01010

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C309/81 C07C21/18 C08F214/18 C08F214/22 C08F214/24
C08F214/28 C08F228/00 C08F228/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 041 317 A (HARPER GIBBS HUGH ET AL) 26 juin 1962 (1962-06-26) cité dans la demande page 2, colonne 4, ligne 16-24; revendications 1,2	41-45
X	M. HAUPTSCHIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 6248-6253, XP002218974 page 6249, colonne 2, ligne 10 page 6252, colonne 1, ligne 55 -/-	50-53

☒

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 octobre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baekelmans, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Déclaration Internationale No

PCT/CA 02/01010

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	M. HAUPTSCHIEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 80, 1958, pages 846-851, XP002218975 page 847; tableau 1 page 846, colonne 2, ligne 29 - ligne 31 page 847; tableau 2	50-54, 56
-X	M. HAUPTSCHIEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 2549-2553, XP002218976 page 2550, colonne 2, ligne 9 - ligne 11 page 2552, colonne 2, ligne 69 - page 2553, colonne 1, ligne 5	50-53, 55, 56
A	WO 00 24709 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ; DU PONT (US); YANG ZHEN YU (US)) 4 mai 2000 (2000-05-04) le document en entier	
A	US 4 396 727 A (ISHIGAKI ISAO ET AL) 2 août 1983 (1983-08-02) le document en entier	
A	US 3 714 245 A (BECKERBAUER R) 30 janvier 1973 (1973-01-30) le document en entier	
A	US 4 275 225 A (KRESPAN CARL G) 23 juin 1981 (1981-06-23) le document en entier	

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

- Revendications_nos.: 59-62

L'objet des revendications 59, 60, 61 et 62 ne satisfait pas aux conditions requises par l'article 6 PCT car il se réfère à des caractéristiques vagues et équivoques

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

demande internationale n°
PCT/CA 02/01010

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} 59-62 se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Del. le Internationale No

PCT/CA 02/01010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3041317	A	26-06-1962	AUCUN	
WO 0024709	A	04-05-2000	AU 1598700 A	15-05-2000
			BR 9915099 A	04-12-2001
			CA 2342887 A1	04-05-2000
			CN 1324343 T	28-11-2001
			EP 1124796 A2	22-08-2001
			JP 2002528433 T	03-09-2002
			WO 0024709 A2	04-05-2000
US 4396727	A	02-08-1983	JP 57085826 A	28-05-1982
			CA 1189018 A1	18-06-1985
			FR 2494126 A1	21-05-1982
			GB 2088883 A , B	16-06-1982
US 3714245	A	30-01-1973	AUCUN	
US 4275225	A	23-06-1981	AU 532555 B2	06-10-1983
			AU 5635080 A	18-09-1980
			FR 2451359 A2	10-10-1980
			GB 2048249 A , B	10-12-1980
			IL 59256 A	15-06-1983
			IT 1125484 B	14-05-1986
			NZ 193112 A	23-11-1982
			US 4273728 A	16-06-1981
			US 4273729 A	16-06-1981
			US 4292449 A	29-09-1981
			US 4349650 A	14-09-1982

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/004463 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07C 309/81, 21/18, C08F 214/18,
214/22, 214/24, 214/28, 228/00, 228/02

(30) Données relatives à la priorité :

2,352,417 5 juillet 2001 (05.07.2001) CA

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CA02/01010

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HY-
DRO-QUÉBEC [CA/CA]; 85 rue Sainte-Catherine ouest,
10^{ème} étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2002 (03.07.2002)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AME-
DURI, Bruno, Michel [FR/FR]; 28 rue de la Treille
Muscate, F-34090 Montpellier (FR). BOUCHER,
Mario [CA/CA]; 200 boulevard des Écureuils, St-Éti-
enne-des-Grès, Québec G0X 2P0 (CA). BOUTEVIN,

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

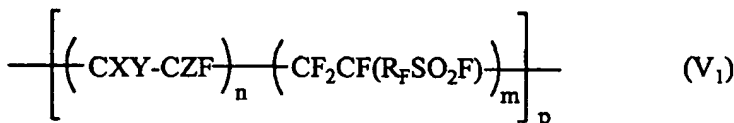
français

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLUOROFUNCTIONAL STATISTICAL POLYMERS WITH LOW GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND
METHOD FOR OBTAINING SAME

(54) Titre : COPOLYMERES STATISTIQUES FLUOROFONCTIONNELS A FAIBLE TEMPERATURE DE TRANSITION VI-
TREUSE ET LEUR PROCEDE D'OBTENTION

A



B



(57) Abstract: The invention concerns fluorofunctional statistical polymers of formula (V₁), wherein: X, Y and Z represent a hydrogen atom and exhibiting in particular low glass transition temperatures obtained in particular from a monomer of formula (I): F₂C=CF-R_F-SO₂F, wherein: R_F represents one or several vinylidene fluoride units and/or a hexafluoropropene unit and/or a chlorotrifluoroethylene unit. The crosslinkable fluorosulphonated elastomers thus obtained are advantageously usable for making membranes, polymeric electrolytes, ionomers,

membranes for fuel cells in particular hydrogen or methanol fuel cells, for obtaining gaskets and O-rings, rubber hose, pipes, pump bodies, diaphragms, piston heads (used in aeronautics, oil, automotive, mining and nuclear industries) and for plastics processes (as processing aids).

(57) Abrégé : Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule (V₁): dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène et présentant notamment de faibles températures de transition vitreuse obtenus notamment à partir d'un monomère répondant à la formule (I): F₂C=CF-R_F-SO₂F dans laquelle: R_F représente un ou plusieurs motifs de fluorure de vinylidène et/ou un motif d'hexafluoropropène et/ou un motif de chlorotrifluoroéthylène. Les élastomères fluorosulfonés réticulables ainsi obtenus sont avantageusement utilisables pour la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol, pour l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

WO 03/004463 A1



Bernard, Léon [FR/FR]; Les Terres Blanches, 1, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR).

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(74) Mandataires : **OGILVY RENAULT** etc.; Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(48) Date de publication de la présente version corrigée:

24 décembre 2003

(15) Renseignements relatifs à la correction:

voir la Gazette du PCT n° 52/2003 du 24 décembre 2003, Section II

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COPOLYMÈRES STATISTIQUES FLUOROFONCTIONNELS À
FAIBLE TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE ET LEUR
PROCÉDÉ D'OBTENTION**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à des copolymères fluorofonctionnels et leurs procédés d'obtention. Ces copolymères qui présentent d'excellentes
10 propriétés physiques notamment de basses température de transition vitreuse sont particulièrement adaptés pour une utilisation dans de nombreux domaines d'application industrielle et notamment dans des domaines dits de haute technologie.

15 La présente invention concerne également des procédés permettant de préparer ces copolymères, ainsi que des intermédiaires utiles dans la mise en œuvre des procédés permettant la synthèse.

Le terme copolymère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente
20 invention est relatif à des composés formés de macromolécules renfermant des motifs monomères différents au nombre de 2, 3, 4, 5, 6 ou plus. De tels composés à hautes masses molaires sont obtenus lorsque un ou plusieurs monomères polymérisent ensemble. À titre d'exemples de copolymères ainsi obtenus à partir de 3, 4, 5 ou 6 motifs monomères
25 différents, des terpolymères, des tétrapolymères, des pentapolymères et des hexapolymères, obtenus respectivement par les réactions de terpolymérisation, de tétrapolymérisation, de pentapolymérisation et d'hexapolymérisation.

Le terme télomère tel qu'il est utilisé dans le cadre de la présente invention est utilisé notamment pour qualifier un composé de structure $X(M_1)_kY$ dans laquelle X et Y représentent les groupements d'un agent de transfert de chaîne ; M_1 représente le motif monomère et k est un nombre entier naturel variant généralement de 1 à 100. Par ailleurs, les termes télomère, télomérisation et cotélomérisation retrouvés dans la présente invention sont définis de façon explicite dans la publication de B. Améduri et B. Boutevin, Telomerisation Reactions of Fluorinated Alkenes, R. D. Chambers, Editor, «Topics in Current Chemistry», Springer-Verlag, Heidelberg, volume 192, pages 165-233 (1997).

ART ANTÉRIEUR

Les élastomères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés (résistance thermique, à l'oxydation, aux rayons ultraviolets (UV), au vieillissement, aux agents chimiques corrosifs, aux carburants et à l'absorption d'eau; de faibles tensions de surface, constantes diélectriques et indices de réfraction). La combinaison de ces propriétés leur a permis de trouver des applications dans des domaines dits de haute technologie (« high tech »), à titre d'exemple : joints d'étanchéité (industrie spatiale, aéronautique), semi-conducteurs (microélectronique), durites, tuyaux, corps de pompes et diaphragmes (industries chimiques, automobiles et pétrolières).

Les élastomères fluorés (Polym. J. 17 (1985) 253 et Kaut. Gummi Kunst. 39 (1986) 196), et en particulier les copolymères à base de fluorure de vinylidène (ou 1,1-difluoroéthylène, VDF) sont des polymères de choix pour des applications telles que les revêtements et peintures ou plus récemment les membranes ou les composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol. Ces polymères

sont résistants à des conditions agressives, réductrices ou oxydantes ainsi qu'aux hydrocarbures, solvants, lubrifiants (Prog. Polym. Sc. 26 (2001) 105).

- 5 Or, pour améliorer leurs propriétés d'inertie chimique et leurs propriétés mécaniques, il est nécessaire de réticuler ces élastomères. Les élastomères à base de VDF peuvent être réticulés par diverses voies (chimiques en présence de polyamines, polyalcools et peroxydes organiques ou radiations ionisantes ou par bombardement électronique), bien décrites
10 dans les revues Progr. Poly. Sc. 14 (1989) 251 et 26 (2001) 105, Rubber Chem. Technol. 55 (1982) 1004, dans l'ouvrage "Modern Fluoropolymers", chapitre 32, page 597 ou dans l'article Angew. Makromol. Chem. 76/77 (1979) 39. Il se peut, cependant, que les produits réticulés par les polyamines ou les polyalcools ne correspondent pas aux
15 applications optimales recherchées [élastomères comme joints d'étanchéité ou durites, diaphragmes, corps de pompes à usage dans l'industrie automobile (Casaburo, Caoutchoucs et Plastiques, 753 (1996) 69)]. Toutefois, la réticulation des groupements sulfonyles ($-\text{SO}_2\text{F}$) par l'hexaméthylidisilazane est plus encourageante. Cependant, les polymères
20 fluorosulfonés décrits dans la littérature sont peu nombreux.

Par exemple, la société DuPont commercialise des membranes Nafion[®] par copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) avec le monomère $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$. De même, la société Asahi Glass
25 utilise ce monomère sulfoné pour la fabrication des membranes Flemion[®]. D'autres monomères de même fonctionnalité sont aussi employées, par exemple, le $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_6\text{SO}_2\text{F}$ (pour les membranes Aciplex[®] de Asahi Chemical) ou $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$ (brevet US 4,358,412) ou encore de fonctionnalité carboxylate tel que le monomère

$F_2C=CF[CF_2CF(CF_3)O]_x(CF_2)_yCO_2CH_3$ (pour les membranes Nafion[®] ou Aciplex[®] lorsque x vaut 1 et y vaut 2, et pour les membranes Flemion[®] lorsque x vaut 0 et y vaut 3). Ces membranes peuvent être notamment utilisées comme film séparateur dans les piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol.

Par ailleurs, la publication J. Fluorine Chem. 72 (1995) 203 ainsi que le brevet US 5.463.005 (1995) mentionne la synthèse des monomères sulfonimides originaux $F_2C=CF[OCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2N(Na)SO_2R]$ (où R désigne les groupements CF_3 ou $C_4F_8SO_2N(Na)SO_2CF_3$) qui ont été copolymérisés avec le TFE pour obtenir de nouvelles membranes.

De plus, les demandes PCT WO 99/45048 et WO 01/49757 A1 décrivent la copolymérisation aisée du VDF avec le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle ($PFSO_2F$), soit le $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)OC_2F_4SO_2F]$. Par ailleurs, le brevet US 3.282.875 ainsi que la demande PCT WO 01/49760 A1 décrivent la terpolymérisation $PFSO_2F$ / VDF / HFP. Il est aussi à noter la demande PCT WO 01/96268 A2 ainsi que la demande canadienne 2,328,433 concernant respectivement la préparation d'élastomères fluorosulfonés bromés et fluorosulfonés nitriles, à base de VDF / $PFSO_2F$ et de monomères bromés ou nitrile. Par ailleurs, l'utilisation de monomères contenant des extrémités fluorure de sulfonyle favorise la réticulation (par exemple avec l'hexaméthylidisilazane) des polymères formés et améliore leur thermostabilité, leurs propriétés mécaniques et leur résistance aux agents chimiques, au pétrole, aux acides forts et à l'oxydation.

On peut remarquer dans la littérature que la plupart des synthèses de copolymères à base de monomères fluorosulfonés fait intervenir le tétrafluoroéthylène (TFE).

- 5 Sur le plan de la synthèse des monomères fluorosulfonés contenant de l'HFP, la littérature décrit essentiellement des monomères trifluorovinyloxy à extrémité fluorure de sulfonyle (monomères PFSO₂F pour la membrane Nafion[®], brevet US 3.282.875 (1966), pour Flemion[®] ou pour copolymère Aciplex[®]).

10

Par ailleurs, la mise au point de la synthèse de monomères de structure :
 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_x\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$, avec $x = 0$ ou 1 ;
 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{R}$ où R désigne les groupements :
 SO_2CF_3 , $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ où $n = 2, 4$ a été réalisée et décrite
15 dans J. Fluorine Chem., 72 (1995) 203 et dans le brevet US-A-5.463.005.
Néanmoins, aucun monomère fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle contenant un ou plusieurs motifs VDF et/ou une unité CTFE et/ou HFP n'a été décrit dans la littérature.

- 20 Cependant, à l'exception de la synthèse du monomère $\text{F}_2\text{C}=\text{CFSO}_2\text{F}$ (décrit dans le brevet US 3.041.317), aucun article ou brevet ne cite la synthèse et *a fortiori* la copolymérisation de monomère trifluorovinylique à extrémité fluorure de sulfonyle ne contenant pas de pont éther avec le VDF, ainsi que la copolymérisation de ces deux monomères avec l'HFP,
25 ce qui constitue l'objectif de cette invention.

Il existait, par conséquent, un besoin pour de nouveaux copolymères présentant notamment des propriétés élastomères et/ou une bonne stabilité thermique due notamment à de faibles températures de transition vitreuse.

Il existait également un besoin pour de tels monomères pouvant facilement être synthétisés et qui seraient avantageusement utilisables dans de nouvelles voies de synthèse de copolymères.

5

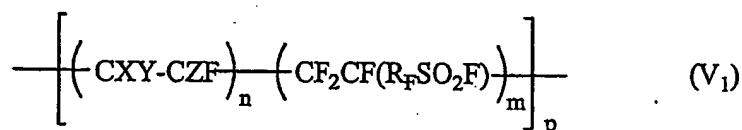
RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention décrit la préparation puis la copolymérisation de monomères trifluorovinyls hautement fluorés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO₂F) et contenant du fluorure de vinylidène (VDF), et/ou
10 de l'hexafluoropropène (HFP), et/ou du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec des alcènes fluorés. Ce procédé conduit à la synthèse de nouveaux copolymères, notamment à de nouveaux copolymères élastomères fluorosulfonés réticulables présentant de très basses températures de
15 transition vitreuse (T_g), une bonne résistance aux acides, au pétrole et aux carburants et de bonnes propriétés de mise en œuvre. Les élastomères en question qui ne contiennent pas de tétrafluoroéthylène (TFE), ni de groupement siloxane, présentent donc une caractéristique originale par rapport aux copolymères de l'art antérieur décrits avec des propriétés
20 comparables.

La présente invention est également relative à de nouveaux monomères fluorés et à l'utilisation desdits monomères fluorés dans la synthèse des copolymères de l'invention, ainsi qu'aux précurseurs utiles (tels que des
25 télomères originaux) pour la synthèse de ces monomères fluorés.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est constitué par la famille des
 5 copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule V₁ :



dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène ou
 de fluor ou un groupement CF₃ ;

10

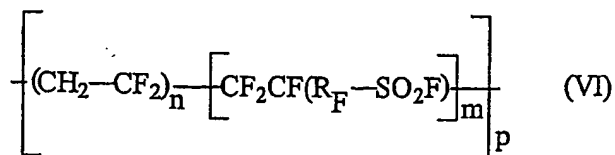
n, m et p représentant indépendamment des
 nombres entiers naturels qui sont
 préférentiellement compris pour n entre 1 et 20
 pour m entre 1 et 10 et pour p entre 5 et 400; et

15

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis
 dans le groupe constitué par les motifs fluorure
 de vinylidène, hexafluoropropène et
 chlorotrifluoroéthylène.

20

Une sous-famille préférentielle est constituée par les copolymères
 statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VI :



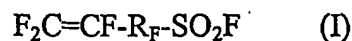
dans laquelle : n, m et p sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 1 et 20 pour n (préférentiellement n varie de 3 à 10), entre 1 et 10 pour m (préférentiellement m varie de 1 à 5) et entre 5 et 400 pour p (préférentiellement p varie de 10 à 300) ;

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

D'autres sous-familles préférentielles sont constituées par les copolymères fluorosulfonés de l'invention qui contiennent de 68 à 96 % en mole de fluorure de vinylidène et/ou de 4 à 32 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.

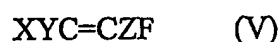
Plus préférentiellement encore, dans les copolymères fluorosulfonés de l'invention, le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle ou le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation des copolymères selon la présente invention. Ce procédé comprend la réaction d'un composé de formule I :

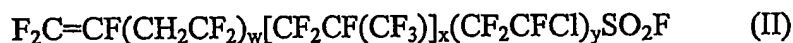


dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis
dans le groupe constitué par les motifs fluorure
de vinylidène, hexafluoropropène et
chlorotrifluoroéthylène ;

avec un composé répondant à la formule V :

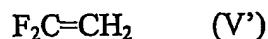


Selon un mode préférentiel, le procédé de l'invention est réalisé en
utilisant comme produits de départ des composés I de formule II :



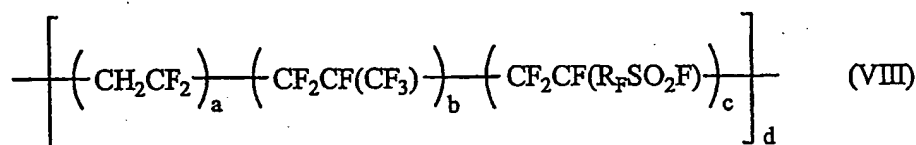
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
variant indépendamment entre 0 et 10 (de
préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre
0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal
à 1) pour y.

Un autre mode avantageux de réalisation du procédé selon l'invention,
comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule V' :



avec un composé de formule I telle que précédemment définie.

Une autre sous-famille préférentielle de copolymères selon l'invention est constituée par la sous-famille des copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VIII :



5

dans laquelle :

a, b, c et d représentant indépendamment des nombres entiers naturels, tels que le rapport a/b varie de 1 à 15 (de préférence ce rapport varie de 2 à 10), le rapport a/c varie de 1 à 25 (de préférence ce rapport varie de 2 à 15) et d varie de 10 à 400 (de préférence d varie de 25 à 250);

10

15

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

20

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'objet de l'invention les copolymères fluorosulfonés contiennent de 54 à 87 % en mole de fluorure de vinylidène et/ou de 11 à 34 % en mole d'hexafluoropropène et/ou de 2 à 12 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.

Plus préférentiellement encore, dans ces copolymères fluorosulfonés, le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

- 5 À titre d'exemple préférentiel, un copolymère fluorosulfoné selon l'invention possède les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

- SO₂F;
- 10 -CF₂CF(CF₃)-;
- tBuO-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- 15 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)-;
- CH₂CF₂SO₂F;
- 20 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂-;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-;
- 25 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂-; et
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-;

- associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :
- 30

5 +45;
 -70 à -75;
 -83;
 -91;
 -92;
 -93;
 -95;
 -105;
10 -108;
 -110;
 -112;
 -113;
 -116;
15 -120;
 -121;
 -122;
 -127;
 -161 à -165; et
20 -180 à -185.

Les copolymères fluorosulfonés dans lesquels le monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle présentent un intérêt particulier.

Un autre exemple de copolymère fluorosulfoné selon l'invention possède les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

30 -SO₂F;

- 13 -

- CF₂CF(CF₃)-;
- CF₂CF(CF₃)SO₂F;
- tBuO-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂-;
- 5 -CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)- et -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)-;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂-;
- 10 -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CF(CF₃)-;
- CF₂CF[CF₂CF(CF₃)SO₂F]-CH₂CF₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂-;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-;
- 15 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-; et
- CF₂CF[CF₂CF(CF₃)SO₂F]-CH₂CF₂-;

associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :

- 20 +45;
- 70 à -75;
- 75 à -77;
- 83;
- 25 -91;
- 95;
- 108;
- 110;
- 113;
- 30 -116;
- 120;

-122;
-125;
-127;
-180;
5 -182; et
 -205.

Une sous-famille particulièrement intéressante de copolymères selon l'invention est constituée par les copolymères fluorosulfonés tels que
10 précédemment définis et par ceux susceptibles d'être obtenus par un des procédés précédemment définis, lesdits copolymères étant caractérisés en ce qu'ils sont des élastomères fluorosulfonés réticulables.

Une autre sous-famille particulièrement intéressante est constituée par les
15 copolymères fluorosulfonés précédemment définis et par ceux susceptibles d'être obtenus par un des procédés précédemment définis et qui présentent de basses températures de transition vitreuse (T_g). Préférentiellement ces copolymères fluorosulfonés présentent une température de transition vitreuse, mesurées selon la norme ASTM E-1356-98, qui est inférieure à
20 0 °C. Plus préférentiellement encore les copolymères fluorosulfonés selon l'invention présentent une température de transition vitreuse comprise entre -30 et -5 °C, bornes comprises. De façon plus préférentielle, ces copolymères fluorosulfonés présentent une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C.

25

Une autre sous-famille particulièrement intéressante est constituée par les copolymères fluorosulfonés tels que précédemment définis ou tels qu'obtenus par l'un des procédés précédemment définis et qui présentent une thermostabilité, mesurée par analyse thermogravimétrique (« TGA »),
30 jusqu'à 380 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à

laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée. Plus préférentiellement encore sont les copolymères qui présentent une thermostabilité jusqu'à 315 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

5

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de préparation des copolymères selon l'invention comprenant la réaction :

d'un composé répondant à la formule V' :

10



avec un composé de formule I :

15



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ; et

20

avec un composé répondant à la formule VII :



25

Préférentiellement les procédés de l'invention sont réalisés en cuvée (en « batch »).

Selon un autre mode avantageux, les procédés de l'invention sont mis en oeuvre en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.

Par ailleurs, on réalise de préférence la copolymérisation en présence d'un
5 amorceur radicalaire organique ou en présence d'au moins un persulfate. L'amorceur radicalaire est au moins un peroxyde et/ou au moins un perester.

À titre illustratif, le procédé de copolymérisation selon l'invention peut
10 être réalisé en présence de peroxy-pivalate de t-butyle à une température comprise de préférence entre 70 et 80 °C, plus préférentiellement encore à une température d'environ 75 °C ou en présence de peroxyde de t-butyle à une température de préférence comprise entre 135 et 145 °C, plus préférentiellement encore à une température d'environ 140 °C.

15

La synthèse des copolymères fluorofonctionnels de la présente invention peut aussi être avantageusement réalisée en présence d'au moins un solvant organique qui est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par :

20

- les esters de formule $R-COO-R'$ où R et R' sont des groupements hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH) ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5
25 atomes de carbone, de préférence $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$; et
- les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$, perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et

- l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et
- 5 - par les mélanges correspondants.

De façon particulièrement intéressante le solvant organique est constitué de perfluoro-n-hexane ou d'acétonitrile.

- 10 Avantageusement, dans le milieu réactionnel dans lequel se produit la copolymérisation les rapports molaires initiaux $[\text{amorceur}]_0 / \Sigma[\text{monomères}]_0$ varient de 0,1 et 2 %, de préférence entre 0,5 et 1 %. Dans cette formule, l'expression $[\text{amorceur}]_0$ signifie la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression $\Sigma[\text{monomères}]_0$ signifie la
- 15 concentration initiale totale en monomères.

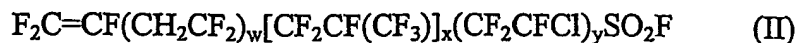
Un autre objet de la présente invention est constitué par la famille des monomères répondant à la formule I :



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et

25 chlorotrifluoroéthylène.

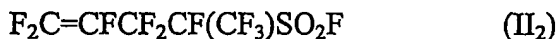
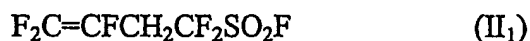
Une sous-famille préférentielle est constituée par les monomères répondant à la formule II :



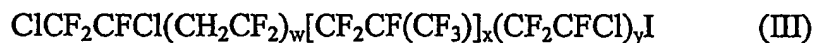
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w (préférentiellement w varie entre 0 et 5), entre 0 et 5 pour x (préférentiellement x représente 0 ou 1) et entre 0 et 5 pour y (préférentiellement y représente 0 ou 10).

- De préférence, dans ces monomères les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène sont statistiquement dispersés, c'est-à-dire qu'ils ne se présentent pas sous forme de blocs.

Une autre sous-famille préférentielle de monomères selon l'invention est constituée par les composés répondant aux formules II₁ et II₂ :



Les monomères selon l'invention peuvent être avantageusement préparés par transformation chimique des télomères de formule III :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour

x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

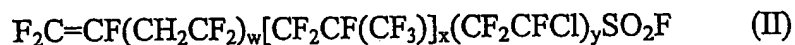
laquelle transformation chimique étant un procédé comportant au moins deux ou trois des étapes suivantes : sulfination, chloration et fluoration du groupement d'extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$;

en composés de formule IV :



dans laquelle : R_F désigne le groupe $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y ;

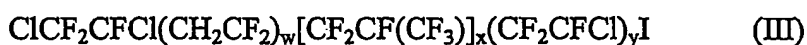
20 puis par déchloration des télomères fluorosulfonés de formule IV ainsi obtenus en composé de formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour

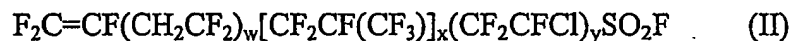
x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des
5 composés de formule III :



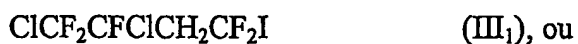
dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
10 variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

15 comme composés précurseurs pour l'obtention de composés répondant à la formule II :

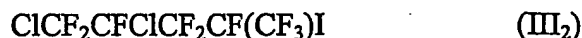


20 dans laquelle : w, x et y ont les mêmes significations que dans la formule III.

Un autre objet de la présente invention est constitué par la famille des
25 télomères répondant à la formule III précédemment définie. À titre d'exemple, un des télomères préférés répond à la formule III₁ :



à la formule III₂ :



- 5 Les télomères de formules III, III₁ et III₂ peuvent avantageusement être synthétisés par télomérisation ou par cotélomérisation par étapes du fluorure de vinylidène et/ou de l'hexafluoropropène et/ou du chlorotrifluoroéthylène avec le ClCF₂CFCII.
- 10 Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de réticulation des groupements fluorure de sulfonyle d'un copolymère fluorosulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorosulfonés réticulables précédemment définis, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction
- 15 entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation, le polymère ainsi obtenu est caractérisé en ce que au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.
- 20 Un autre objet de la présente demande est constitué par l'utilisation des élastomères fluorosulfonés réticulables précédemment définis pour la fabrication de membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol ; pour l'obtention de joints d'étanchéité et joints toriques,
- 25 durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé pour la fabrication de membranes de type échangeur d'ions, et préférentiellement de cations, ledit procédé comprenant diverses transformations des copolymères selon l'invention, transformations généralement maîtrisées
5 par la personne du métier, celles-ci étant notamment décrites dans la publication internationale portant le numéro WO 99/38897, et plus spécifiquement aux exemples 1 à 11 de ladite publication.

De telles membranes sont susceptibles d'être obtenues par un procédé
10 comprenant la transformation d'un ou plusieurs des élastomères objet de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels électrolytes polymères sont susceptibles d'être obtenus par la
15 transformation d'un ou plusieurs des élastomères objet de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels ionomères sont susceptibles d'être obtenus par un procédé
comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères objet
20 de l'invention par un procédé selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

De tels joints (toriques) sont susceptibles d'être obtenus par un procédé
comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères objet
25 de l'invention selon les techniques connues de la personne de la technique considérée.

La présente invention concerne donc notamment la synthèse de monomères trifluorovinyls réactifs à base de VDF, d'HFP ou de

CTFE contenant une extrémité fluorure de sulfonyle et l'obtention d'élastomères fluorés à base de VDF, ou encore de VDF et d'HFP, puis leur réticulation, ainsi que leurs domaines d'application. La réticulation de ces polymères fluorosulfonés est réalisée, par exemple, en présence d'hexaméthylsilazane.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE CERTAINS ASPECTS DE L'INVENTION

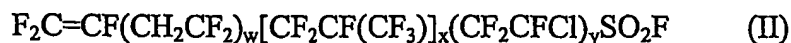
Synthèse de monomères trifluorovinyls à extrémité fluorure de sulfonyle à base de VDF et/ou d'HFP et/ou de CTFE

Un des objectifs premiers de cette invention consiste en la mise à disposition de nouveaux monomères trifluorovinyls hautement fluorés, réactifs en copolymérisation avec des oléfines fluorées et présentant une extrémité fluorure de sulfonyle. Cet objectif est atteint par les composés répondant à la formule I :



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

Plus particulièrement, la présente invention propose des composés répondant à la formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w, entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y.

5

Ces monomères trifluorovinyls contenant des motifs constitutifs VDF, et/ou HFP, et/ou CTFE sont préparés par déchloration des précurseurs correspondants, représentés par la formule IV :

10



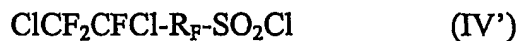
dans laquelle : R_F désigne le groupe $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

15

20

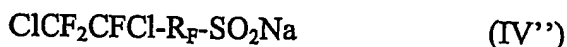
Ces intermédiaires réactionnels sont obtenus par fluoration, en présence de KF, des composés à extrémités chlorure de sulfonyl correspondants, représentés par la formule IV' :

25



dans laquelle : R_F a la même signification que dans la formule IV.

Ces dérivés chlorofluorés sont préparés par chloration des molécules à extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$, représentées par la formule IV'' :



5

dans laquelle : R_F a la même signification que dans la formule IV.

Ces sulfinates (per)halogénés sont synthétisés à partir des télomères ω -iodés, répondant à la formule III', en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 / \text{NaHCO}_3$:

10



dans laquelle : R_F désigne le groupe

15

$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w , x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w , entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y .

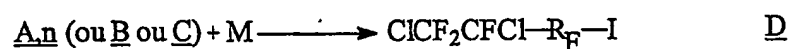
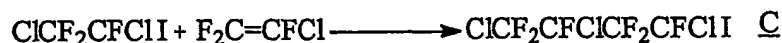
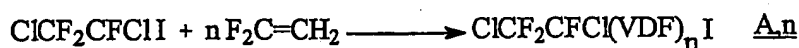
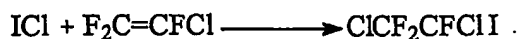
20

Ces télomères, représentés par la formule III', sont obtenus par télomérisation ou par cotélomérisation par étapes (« step-wise ») du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE avec $\text{ClCF}_2\text{CFClI}$, ce dernier étant préparé par addition d'ICI sur le CTFE.

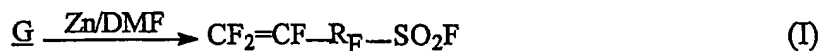
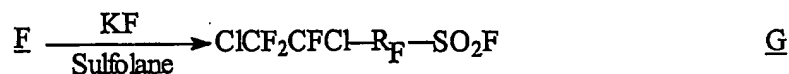
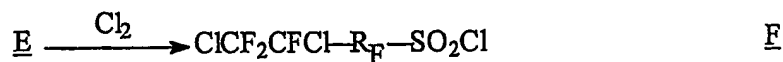
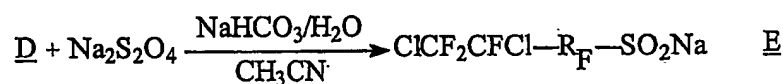
25

À titre illustratif, la synthèse de ces monomères trifluorovinylques contenant un ou plusieurs motifs VDF, et/ou un motif HFP, et/ou un motif

CTFE peut être notamment illustrée et résumée par le mécanisme réactionnel suivant :



M = VDF ou HFP ou CTFE
(une ou plusieurs étapes)



5

dans lequel : n est un nombre entier naturel compris entre 0 et 5 inclus ;

10

R_F représente un ou plusieurs motifs fluorure de vinylidène (VDF), et/ou un motif hexafluoropropène (HFP), et/ou un motif chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Préparation des élastomères fluorosulfonés

- La préparation des élastomères fluorosulfonés selon l'invention, peut être
- 5 réalisée par la mise en œuvre de différents types de polymérisation à savoir la polymérisation en émulsion, en micro-émulsion, en masse, en suspension et en solution. La polymérisation en solution représente une voie préférentielle de synthèse.
- 10 Les divers alcènes fluorés employés présentent au plus quatre atomes de carbone et ont la structure $R_1R_2C=CR_3R_4$ où les groupements R_i , i étant un nombre entier de 1 à 4 inclus, sont tels qu'au moins un des R_i soit fluoré ou perfluoré. Ceci englobe donc : le fluorure de vinyle (VF), le fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le
- 15 chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1-hydropentafluoropropylène, l'hexafluoroisobutylène, le 3,3,3-trifluoropropène et de façon générale tous les composés vinyliques fluorés ou perfluorés. Par ailleurs, des éthers perfluorovinyliques jouent aussi le rôle de comonomères. Parmi eux, on peut citer les perfluoroalkyl vinyl éthers (PAVE) dont le groupement
- 20 alkyle possède de un à trois atomes de carbone : par exemple, le perfluorométhyl vinyl éther (PMVE), le perfluoroéthyl vinyl éther (PEVE) et le perfluoropropyl vinyl éther (PPVE). Ces monomères peuvent aussi être des perfluoroalkoxy alkyl vinyl éthers (PAAVE), décrits dans le brevet américain 3,291,843 et dans les revues Prog. Polym.
- 25 Sci., (M. Yamabe et coll. vol. 12 (1986) 229, A.L. Logothetis, vol. 14 (1989) 251, et B. Améduri et coll., vol. 26 (2001) 105), tels que le perfluoro(2-n-propoxy)-propylvinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-propyl-vinyl éther; le perfluoro(3-méthoxy) propyl vinyl éther, le perfluoro-(2-méthoxy)-éthylvinyl éther ; le perfluoro-(3,6,9-trioxa-5,8-

diméthyl) dodéca-1-ène, le perfluoro-(5-méthyl-3,6-dioxo)-1-nonène. De plus, des monomères perfluoroalkoxyalkyl vinyl éthers à extrémité carboxylique ou à extrémité fluorure de sulfonyle (tel que le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle) peuvent aussi être
5 utilisés pour la synthèse d'élastomères fluorés décrite dans cette invention. Des mélanges de PAVE et PAAVE peuvent être présents dans les copolymères.

Les solvants employés pour effectuer la polymérisation en solution sont
10 préférentiellement les suivants :

- les esters de formule $R-COO-R'$ dans lesquels R et R' sont des groupements hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH)
15 ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone. Plus particulièrement, $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9$;
- les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$,
20 perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et
- l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et
- 25 - par les mélanges correspondants.

Les solvants préférés sont l'acétonitrile et le perfluoro-n-hexane en quantités variables. Les quantités de solvants utilisées sont généralement d'environ 40 % à 75 % du volume du réacteur. Par ailleurs, lorsqu'ils sont

utilisés sous forme de mélanges, ces solvants se retrouvent de préférence en proportion 50 % - 50 %.

La gamme de température de réaction peut être déterminée par la
5 température de décomposition de l'amorceur et varie de 20 à 200 °C. Les températures préférentiellement employées se situent entre 55 et 80 °C.

Dans le procédé selon l'invention, on peut amorcer la polymérisation en présence des amorceurs usuels de la polymérisation radicalaire. Des
10 exemples représentatifs de tels amorceurs sont les azoïques (tel que l'azobisisobutyronitrile, l'AIBN), les peroxydicarbonates de dialkyle, le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxyde d'aryle ou d'alkyle tels que le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de t-butyle, les perbenzoates de t-alkyle et les peroxy-pivalates de t-alkyle.
15 On donne néanmoins la préférence aux peroxydes de dialkyle (préférentiellement le peroxyde de t-butyle), aux peroxydicarbonates de dialkyle, tels que les peroxydicarbonates de di-éthyle et de di-isopropyle et aux peroxy-pivalates de t-alkyle tels que les peroxy-pivalates de t-butyle et de t-amyle et, plus particulièrement encore, aux peroxy-pivalates de t-
20 alkyle.

Pour le procédé de polymérisation en émulsion, nous avons employé une large gamme de cosolvants, employés en diverses proportions dans le mélange avec l'eau. De même, divers tensioactifs ont été utilisés.

25

Un des procédés de polymérisation utilisé peut être aussi par micro-émulsion comme décrit dans le brevet européen EP 250,767 ou par dispersion, comme indiqué dans le brevet américain 4.789.717 ou les brevets européens 196.904 ; 280.312 et 360.292.

Les pressions de réaction varient entre 2 et 120 bars selon les conditions expérimentales.

- 5 Des agents de transfert de chaîne peuvent être généralement utilisés pour réguler et principalement diminuer les masses molaires des copolymères. Parmi ceux-là, on peut citer des télogènes contenant de 1 à 10 atomes de carbone et possédant des atomes de brome ou d'iode terminaux tels que, par exemple, les composés de type $R_F X$ (où R_F est un groupement
- 10 perfluoré de formule $C_n F_{2n+1}$, $n = 1$ à 10 inclus, X désignant un atome de brome ou d'iode) ou $XR_F'X$ (avec $R_F' = (CF_2)_n$ où $n = 1$ à 6 inclus) ou des alcools, des éthers, des esters. Une liste des divers agents de transfert utilisables en télomérisation de monomères fluorés est indiquée dans la revue « Telomerization Reactions of Fluoroalkanes », B. Améduri et B.
- 15 Boutevin dans l'ouvrage « Topics in Current Chemistry » (Ed. R.D. Chambers), volume 192, pages 165-233, Springer Verlag (1997).

Toute la gamme de pourcentages relatifs des divers copolymères synthétisables à partir des monomères fluorés employés, conduisant à la

20 formation des copolymères fluorés a été étudiée et les résultats correspondants sont rapportés dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

Les produits ont été analysés en RMN du 1H et du ^{19}F dans l'acétone ou le DMF deutériés. Cette méthode d'analyse a permis de connaître sans

25 ambiguïté les pourcentages des comonomères introduits dans les produits. Par exemple, à partir des micro-structures caractérisées dans la littérature (Polymer 28 (1987) 224 ; J. Fluorine Chem. 78 (1996) 145) ainsi que dans les publications internationales PCT WO 01/49757 A1 et WO 49760 A1, les relations entre les signaux caractéristiques des copolymères VDF /

MFSO₂F (tableau 3) et des copolymères HFP / MFSO₂F / VDF (tableaux 3 et 4) en RMN du ¹⁹F ont permis d'établir la structure des produits. Cette analyse met en évidence des diades VDF / MFSO₂F, VDF / HFP et HFP / MFSO₂F ainsi que les enchaînements tête-queue et tête-tête des blocs d'unités VDF (respectivement à -91 et -113, -116 ppm).

Les pourcentages molaires des différents monomères introduits dans les copolymères VDF / HFP / M₁FSO₂F ont été déterminés à partir des équations 1, 2 et 3 indiquées ci-après et rapportés dans le tableau 3, où M₁FSO₂F désigne le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle, soit le CF₂=CFCH₂CF₂SO₂F.

$$\text{Équation 1} \quad \% \text{ molaire de VDF} = \frac{A}{A+B+C}$$

$$\text{Équation 2} \quad \% \text{ molaire de HFP} = \frac{B}{A+B+C}$$

$$\text{Équation 3} \quad \% \text{ molaire de M}_1\text{FSO}_2\text{F} = \frac{C}{A+B+C}$$

dans lesquelles :

$$A = I_{83} + I_{91} + I_{92} + I_{93} + I_{95} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$$

$$B = I_{120} + I_{121}$$

$$C = I_{105}$$

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ¹⁹F.

Les pourcentages molaires des différents monomères dans les copolymères VDF / HFP / M_2FSO_2F ont été déterminés à partir des équations 4, 5 et 6 indiquées ci-après et rapportés dans le tableau 4, avec M_2FSO_2F désignant le 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle, soit le $CF_2=CF CF_2 CF(CF_3)SO_2F$.

$$\text{Équation 4} \quad \% \text{ molaire de VDF} = \frac{D}{D + E + F}$$

$$\text{Équation 5} \quad \% \text{ molaire de HFP} = \frac{E}{D + E + F}$$

$$\text{Équation 6} \quad \% \text{ molaire de } M_2FSO_2F = \frac{F}{D + E + F}$$

dans lesquelles :

$$D = I_{83} + I_{91} + I_{95} + I_{102} + I_{108} + I_{110} + I_{113} + I_{116} + I_{127}$$

$$E = I_{120}$$

$$F = I_{122}$$

où I_i est la valeur de l'intégration du signal situé à -i ppm sur le spectre RMN du ^{19}F .

Par analyse calorimétrique différentielle (DSC), il a été constaté que les copolymères présentent une unique température de transition vitreuse (T_g) et une absence de température de fusion (tableaux 1 et 2). Ces valeurs basses de T_g témoignent d'un caractère élastomère accru, particulièrement original pour des polymères fluorosulfonés. Ces températures de transition vitreuse (T_g) sont mesurées selon la norme ASTM E-1356-98.

Parallèlement, les stabilités thermiques, mesurées par analyse thermogravimétriques (« TGA »), réalisées sous air, de ces copolymères fluorosulfonés sont très satisfaisantes (tableaux 1 et 2).

5

Les copolymères de telles compositions peuvent trouver des applications dans les composantes de piles à combustible alimentées par exemple à l'hydrogène ou au méthanol, notamment pour la fabrication de la membrane protonique, ainsi que la préparation de joints toriques, de corps
10 de pompe, de diaphragmes possédant une très bonne résistance aux carburants, à l'essence, au t-butyl méthyl éther, aux alcools, aux huiles de moteur et aux acides forts (par exemple : HCl, HNO₃ et H₂SO₄), combinées à de bonnes propriétés élastomères, en particulier une très bonne résistance aux basses températures. Ces copolymères présentent
15 aussi l'avantage d'être réticulables en présence d'agents traditionnellement utilisés.

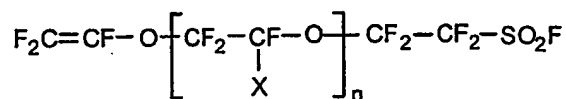
Réticulation des élastomères fluorosulfonés

20 Les élastomères de cette invention peuvent être réticulés en utilisant, notamment, des systèmes à base d'hexaméthylidisilazane. Ces systèmes sont bien connus, tels que ceux décrits dans l'article Inorg. Chem. 23 (1984) 3720, pour la réticulation des fonctions sulfonyles, dans le brevet international WO 99/05126 et dans la demande canadienne 2.283.132.

25

Par ailleurs, il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques traditionnellement utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes perfluorées.

Cependant, la technique générale décrite dans la demande PCT WO 99/38897, dont le contenu est incorporé par référence à la présente description, permet de créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère suivant et ses copolymères :

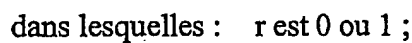


10 dans lesquels : X est F, Cl ou CF₃ ;
n est 0 à 10 inclusivement.

Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère est sous forme de précurseur polymère non ionique, mais après avoir été
15 moulé ou pressé sous la forme désirée. Il en résulte donc un matériau beaucoup plus résistant mécaniquement. La présente invention concerne également le moulage ou le pressage du polymère réticulé sous forme de membranes ou de fibres creuses (ci-après "membranes") pour utilisation dans une pile à combustible, électrolyseur dans l'eau, un procédé chlore-
20 soude, l'électrosynthèse, le traitement d'eau et la production d'ozone. L'utilisation des polymères réticulés comme catalyseurs de certaines réactions chimiques, grâce à la forte dissociation des groupements ioniques introduits par la technique de réticulation et l'insolubilité de la chaîne polymère, fait aussi partie de l'invention.

25

La création de réticulations stables est réalisée par l'entremise d'une réaction entre deux groupements -SO₂L provenant de chaînes polymères



M comprend un cation inorganique ou organique ;

Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO₂R³, C₁₋₂₀ alkyle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ aryle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne

comprend un ou plusieurs substituants F, SO₂R, aza, oxa, thia ou dioxathia ;

5 R³ comprend F, C₁₋₂₀ alkyle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ aryle substitué ou non substitué ; C₁₋₂₀ alkylène substitué ou non substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs atomes d'halogène ;

10 Q comprend un radical divalent C₁₋₂₀ alkyl, C₁₋₂₀ oxaalkyle, C₁₋₂₀ azaalkyle, C₁₋₂₀ thiaalkyle, C₁₋₂₀ aryle ou C₁₋₂₀ alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, et dans lesquels la chaîne
15 comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia ;

A comprend M, Si(R')₃, Ge(R')₃ ou Sn(R')₃ dans
20 lesquels R' est C₁₋₁₈ alkyle ;

L comprend un groupement labile tel qu'un atome d'halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle électrophile N-imidazolyl, N-triazolyl, R²SO₃ dans lequel R²
25 est un radical organique optionnellement halogéné ; et

R² comprend le proton ; les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles,

5 dialkylazo, silaalkyles optionnellement
hydrolysables, silaalkényles optionnellement
hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être
linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de
1 à 18 atomes de carbone ; les radicaux cycliques
ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes
de carbone comprenant optionnellement au moins
une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs
hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le
soufre ; les ayles, arylalkyles, alkylaryles et
alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone
incluant optionnellement un ou plusieurs
hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans
un substituant.

15

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements
sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de
réticulation peuvent être ajoutés ou utilisés selon différentes techniques
bien connues de la personne du métier. Avantageusement, le polymère est
20 moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme
de membranes ou de fibres creuses, et le matériau est immergé ou
recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs
solvants favorisant la réaction de couplage.

25 Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes
polymères sont requis, les groupements $-SO_2L$ restants peuvent être
hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par
hydrolyse alcaline.

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont par exemple volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant du l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

Tableau 1
Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le monomère M_1FSO_2F

Ex.	Masse VDF	Masse M_1FSO_2F	Masse HFP	Masse solvant	C_0	VDF initial	M_1FSO_2F initial	HFP initial	VDF copo.	M_1FSO_2F copo.	HFP copo.	Taux de conversion		Rdt. massique	T_f	T_{d_5} 5 % air
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	M_1FSO_2F (% mol)	gaz (% mol)	(%)	(°C)	(°C)
33*	1,58	0,95	0	3,2 (C_6F_{14})	0,7 P.P.	85,6	14,4	0	96,0	4,0	0	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
34**	13,3	12,8	0	55,0 (CH_3CN)	1,0 P.P.	78,7	21,3	0	84,2	15,8	0	41	53	38,2	-24,2	294
35**	25,9	17,1	23,4	55,1 (CH_3CN)	0,8 P.P.	63,7	11,8	24,5	68,9	9,1	22,0	52	74	70,1	-20,6	308
36**	26,2	19,5	18,5	55,0 (CH_3CN)	0,8 P.P.	65,9	14,2	19,9	65,8	12,4	21,8	48	77	72,4	-22,3	315

Température de 75 °C, durée de 15 heures

P.P. = peroxyphosphate de t-butyle

n.c. = non calculé

* Tube de Carius en borosilicate

** Réacteur en Hastelloy

Tableau 2
Conditions opératoires et résultats des copolymérisations radicalaires utilisant le monomère M_2FSO_2F

Ex.	Masse VDF (g)	Masse M_2FSO_2F (g)	Masse HFP (g)	Masse solvant (CH_3CN) (g)	C_0 (%)	VDF initial (% mol)	M_2FSO_2F initial (% mol)	HFP Initial (% mol)	VDF copo. (% mol)	M_2FSO_2F copo. (% mol)	HFP copo. (% mol)	Taux de conversion		Rdt. massique (%)	T_t (°C)	T_{deg} 5 % air (°C)
												M_2FSO_2F (% mol)	gaz (% mol)			
37	15,2	8,2	13,4	45,2	0,5	67,3	7,4	25,3	73,5	4,8	21,7	61	49	55	-20	301
38	16,9	9,9	12,9	50,3	P.P.	68,0	8,5	23,5	76,9	7,0	16,1	65	62	59	-26	282
39	28,5	11,3	13,5	50,2	t-Bu	71,3	10,3	18,4	80,6	8,6	10,8	70	67	65	-29	275

Température de 75 °C avec le peroxyphosphate de t-butyle et de 140 °C avec le peroxyde de t-butyle, durée de 6 heures

P.P. = peroxyphosphate de t-butyle

t-Bu = peroxyde de t-butyle

Tableau 3

Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / $\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$ / HFP

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-70 à -75
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-92
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-93
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-105
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-108
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F})-$	-110
$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-112
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-120
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-121
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-122
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-161 à -165
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-180 à -185

Tableau 4

Caractérisation RMN du ^{19}F des copolymères VDF / $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ / HFP

Structure	Déplacement chimique (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-70 à -75
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$	-75 à -77
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-108
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$ et $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-110
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116
$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-120
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-122
$-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-125
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$	-180
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-182
$-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-205

EXEMPLES

Les exemples suivants ci-après présentés à titre purement illustratif ne sauraient en aucun cas être interprétés comme constituant une quelconque
5 limitation de la présente invention.

Exemple 1

Synthèse du 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

- 10 Un tube de Carius (diamètre intérieur : 78 mm, épaisseur : 2,5 mm et longueur 310 mm) contenant un barreau magnétique, 175,5 g (1,08 moles) de monochlorure d'iode (ICl), 1,1 g (0,006 mole) de benzophénone et 150 g de chlorure de méthyle est refroidi dans un mélange azote liquide / acétone (-80 °C). Après y avoir fait trois cycles vide / azote, 131 g (1,12
15 moles) de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. Le tube est scellé puis progressivement réchauffé à température ambiante. Ensuite, la solution est agitée sous UV (lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125 W) pendant 6 heures. Le brut réactionnel est un liquide rose foncé contenant des cristaux d'iode. La distillation conduit à 204,9 g de liquide
20 rose ($T_{Eb} = 99-101\text{ °C}$) avec un rendement de 68 %. Le produit obtenu est un mélange de deux isomères : 1-iodo-1,2-dichlorotrifluoroéthane (92 %) et 1,1-dichloro-2-iodotrifluoroéthane (8 %).

RMN du ^{19}F du premier isomère (CDCl_3) δ : système ABX

- 25 $\delta(\text{F}_{2a}) = -62,31$; $\delta(\text{F}_{2b}) = -65,25$; $\delta(\text{F}_1) = -72,87$; $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_{2b}) = 163,9\text{ Hz}$;
 $J(\text{F}_{2a}-\text{F}_1) = 14,4\text{ Hz}$; $J(\text{F}_{2b}-\text{F}_1) = 15,6\text{ Hz}$.

RMN du ^{19}F du second isomère (CDCl_3) δ : système A_2X

$\delta(\text{F}_1) = -55,60$; $\delta(\text{F}_2) = -67,65$; $J(\text{F}_1-\text{F}_2) = 14,4\text{ Hz}$.

Exemple 2

Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

- 5 Dans le réacteur en Hastelloy de 300 ml équipé d'un manomètre, de deux vannes (entrée de gaz et relargage), et d'un disque de rupture, sont introduits 123,1 g (0,44 moles) de ClCF_2CFCI . Le réacteur est fermé, saturé en azote sous pression pour vérifier son étanchéité, dégazé, refroidi à -80°C dans un mélange acétone / azote liquide puis mis sous vide. On y
- 10 introduit 45 g (0,44 mole) de fluorure de vinylidène (VDF). Ensuite, le réacteur est laissé revenir à température ambiante, puis est progressivement chauffé jusqu'à 175°C conduisant à un maximum de pression de 35 bars. Cette pression chute progressivement jusqu'à 10 bar, ce qui correspond à la consommation du VDF. La durée de la réaction est
- 15 de 14 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le réacteur est refroidi dans la glace puis progressivement dégazé. Le chromatogramme CPV du brut (liquide rose contenant des particules d'iode) montre la conversion quasi totale de 1,2-chloro-1-iodotrifluoroéthane, la formation majoritaire du monoadduit
- 20 $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (87 %), du diadduit $\text{ClCF}_2\text{CFCI}(\text{VDF})_2\text{I}$ (10 %) et du triadduit $\text{ClCF}_2\text{CFCI}(\text{VDF})_3\text{I}$ (3 %). Le rendement global est de 85 %.
- Après distillation, on récupère d'abord le monoadduit, soit le 1,2-dichloro-4-iodo-1,1,2,4,4-pentafluorobutane ($\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CFCICF}_2\text{Cl}$), liquide rose ($T_{\text{Eb}} = 133-135^\circ\text{C}$) puis le diadduit contenant 91 % de
- 25 $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ et 9 % de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$, liquide rose ($T_{\text{Eb}} = 78-84^\circ\text{C} / 20 \text{ mm Hg}$).

Caractérisation RMN du monoadduit

RMN du ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3,3$ (m, CH_2 , $^3J_{\text{HF}} = 16,0 \text{ Hz}$, 2H).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) : $\delta = -38$ (m, CF_2I , 2F) ; -68 (système AB, $^2J_{\text{FF}} = 169,3$ Hz, $^3J_{\text{FIF}_2} = 9,5$ Hz, $^3J_{\text{FIBF}_2} = 9,8$ Hz, ClCF_2 , 2F) ; $-118,5$ et $-122,3$ (partie X d'un système ABX, $^3J_{\text{FH}} = 9,6$ Hz, CFCl -, 1F).

5 Caractérisation RMN du diadduit

Le diadduit est composé de 91 % de l'isomère

$\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (A) et de 9 % de

$\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ (B).

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2,9$ (m, $\text{CFCICH}_2\text{CF}_2$ de A) ; $3,2$ (m, CFCICH_2 de B) ; $3,4$ (qi, $^3J_{\text{HF}} = 16,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; $3,6$ (tt, $^3J_{\text{HF}} = 18,0$ Hz et $^4J_{\text{HF}} = 1,2$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) : $\delta = -38$ (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; -68 (système AB, ClCF_2 de A et B) ; $-88,7$ (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ de A) ; -108 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B) ; $-112,8$ (m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ de B) ; $-118,2$ et $-122,6$ (partie X du système ABX, CFCl de A et B).

Exemple 3

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

20

Dans le même réacteur de 300 ml utilisé dans l'exemple 2, sont introduits 70,4 g (0,25 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCII}$ et après fermeture de l'autoclave, refroidissement, vide, azote, vide, 90 g (0,63 mole) d'hexafluoropropène (HFP) y sont introduits. Le réacteur est chauffé jusqu'à 220°C pendant 2,5 jours et la pression passe par un maximum de 92 bars puis chute progressivement jusqu'à 37 bars. Après refroidissement du réacteur puis dégazage de l'excès d'HFP, l'autoclave est ouverte. Ce brut réactionnel (liquide sombre contenant des cristaux d'iode) composé de l'HFP (15 %), des traces de $\text{ClCF}_2\text{CFCII}$, du monoadduit (78 %) et du diadduit (6 %), est

distillé. Le monoadduit, soit le 1,2-dichloro-4-iodo-perfluoropentane, est un liquide rose se fonçant à la lumière ($T_{\text{Eb}} = 89-95\text{ }^{\circ}\text{C} / 25\text{ mm Hg}$) et contient deux diastéréoisomères.

- 5 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -74 (m, CF_3 , 3F) ; -107 et -115 (m, CF_2CFI , deux atomes de F non équivalents, 2F) ; -118 et -123 (m, CFCl , 1F) ; -145 (m, CF , 1F).

- Des traces de l'isomère « inverse » sont observées, soit le 1-iodo-3,4-
10 dichloro-2-trifluorométhylperfluorobutane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{I}$).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -60 (m, CF_2I , 2F) ; -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ; -125 et -132 (m, CFCl , 1F) ; -180 (m, CF , 1F).

15 Exemple 4

Télomérisation du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec le 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane

- En utilisant le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 2, sont
20 introduits 82,5 g (0,294 mol) de 1,2-dichloro-1-iodotrifluoroéthane et après refroidissement et vide, 35 g (0,300 mole) de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) y sont introduits. La réaction est réalisée à $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 16 heures et la pression maximale atteint 53 bars puis chute progressivement jusqu'à 24 bars. Le rendement est de 78 %. Le
25 monoadduit, soit le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane (95 %), est distillé ($T_{\text{Eb}} = 115-119^{\circ}\text{C} / 24\text{ mm Hg}$) et contient deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -67 (m, ClCF_2 , 2F) ; -69 à -72 (partie X d'un système ABX, m, CFClI , 1F) ; -98 à -105 (système AA', CF_2CFCl , 2F) ;

-120 à -126 (m, ClCF_2CFCl , 1F).

L'isomère minoritaire, le 1,2,3-trichloro-4-iodoperfluorobutane (5 %), contient également deux diastéréoisomères.

5

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -49 à -53 (système AB, CF_2I , 2F) ;

-67 (m, ClCF_2 , 2F) ; -115 (partie X, CFClCF_2 , 1F) ;

-118 à -123 (m, ClCF_2CFCl , 1F).

10 Exemple 5

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 4-iodo-1,2-dichloro-1,1,2,4,4-pentafluorobutane

Le même réacteur de 300 ml décrit à l'exemple 2 contenant 62,5 g
15 (0,182 mol) de 4-iodo-1,2-dichloro-1,1,2,4,4-pentafluorobutane et 82 g
(0,547 mol) d'HFP est chauffé sous agitation à 210 °C pendant 3 jours.
La pression passe de 77 bars à 32 bars. Le rendement est de 70 %. Le
monoadduit, soit le 6,7-dichloro-2-iodo-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-
undécafluoroheptane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$), est distillé (T_{Eb} =
20 110-118 °C / 22 mm Hg) et contient deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -74 (m, CF_3 , 3F) ;

-110 (système AB, CH_2CF_2 , 2F) ; -118 à -122 (m, CFCl , 1F) ;

-120 (système AB, CF_2CF , 2F) ; -145 (m, CF, 1F).

25

Exemple 6

Télomérisation de l'hexafluoropropène avec le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane

Le même réacteur que celui employé dans l'exemple 2 contenant 73,5 g (0,186 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCI}$ et 78 g (0,52 mol) d'HFP est chauffé à 230 °C pendant 3 jours. La pression maximale de 65 bars chute jusqu'à 24 bars. Après réaction, le brut est distillé et après élimination de l'agent de transfert qui n'a pas réagi, le monoadduit ($T_{\text{Eb}} = 48-51$ °C / 0,1 mm Hg) est obtenu avec un rendement de 76 %. Ce monoadduit, soit le 4,6,7-trichloro-2-iodoperfluoroheptane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$), contient trois diastéréoisomères.

- 10 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -73 (m, CF_3 , 3F) ; -99 à -100 (m, CF_2 central et CF_2CF , 4F) ; -114 à -119 (m, CFCl central, 1F) ; -121 et -125 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -146 (m, CF, 1F).

Exemple 7

- 15 **Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2-dichloro-4-iodoperfluoropentane**

Le même réacteur de 300 ml contenant 180,3 g (0,42 mol) de 1,2-dichloro-4-iodoperfluoropentane et 30 g (0,47 mol) de VDF est chauffé à 180 °C pendant 15 heures. La pression maximale de 27 bars chute vers 9 bars. Après réaction, le brut est distillé avec un rendement de 75 %. Le produit obtenu ($T_{\text{Eb}} = 80-86$ °C / 20 mm Hg), soit le 1,2-dichloro-6-iodo-4-trifluorométhyl-1,1,2,3,3,4,6,6-octafluorohexane, contient deux diastéréoisomères.

- 25 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -38 (m, CF_2I , 2F) ; -69 (m, ClCF_2 , 2F) ; -73 (m, CF_3 , 3F) ; -110 et -118 (système AB, CF_2 central, 2F) ; -121 et -126 (m, CFCl , 1F) ; -182 (m, CF, 1F).

Exemple 8**Télomérisation du fluorure de vinylidène avec le 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane**

- 5 Le même réacteur de 300 ml contenant 90,2 g (0,23 mol) de 1,2,4-trichloro-4-iodoperfluorobutane et 28 g (0,43 mol) de VDF est chauffé à 180 °C pendant 16 heures, au cours de laquelle la pression passe de 25 bars à 7 bars. Après réaction, le monoadduit, soit le 1,2,4-trichloro-6-iodo-1,1,2,3,3,4,6,6-octafluorohexane ($\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$) est
10 distillé ($T_{\text{Eb}} = 42-47\text{ °C} / 20\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 79 %. Deux diastéréoisomères sont présents.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2 , 2H).

- 15 RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -38 (m, CF_2I , 2F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-95 à -100 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCI}$, 2F) ; -114 à -117 (m, CFCICH_2 , 1F).

Exemple 9**Synthèse du 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-chlorure de sulfonyle**

20

- Un tricol équipé d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote contenant 100,1 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 82,0 g de NaHCO_3 , 250 ml d'eau et 150 ml d'acétonitrile est chauffé à 40 °C sous agitation. A cette température, 74,2 g (0,265 mol) de ClCF_2CFCI y sont additionnés goutte
25 à goutte (la durée de l'addition est d'environ 45 minutes) sous azote et sous agitation vigoureuse. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à 40 °C pendant 15 heures. L'acétonitrile est évaporée et la phase fluorée extraite au chloroforme. Le brut est lavé trois fois avec 120 ml d'eau saturée en NaCl. Après séchage et élimination du chloroforme, une cire

brune est obtenue. Ce sulfinat de sodium perhalogéné est dissout dans 250 ml d'eau et versé dans un bicol équipé d'une entrée de gaz et d'un piège rempli de carboglace dont l'extrémité supérieure est connectée à une garde contenant une solution de soude concentrée. On fait buller du chlore dans le mélange réactionnel pendant environ 45 minutes puis laisse la solution agitée pendant une heure supplémentaire. Le brut réactionnel est lavé avec une solution aqueuse de NaHCO_3 puis extrait au chloroforme et séchée sur MgSO_4 . Après filtration puis évaporation du chloroforme, le chlorure de sulfonyl perhalogéné, soit le 1,2-dichloro-1,2,2-trifluoroéthane-1-chlorure de sulfonyl, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 91-93^\circ\text{C} / 760\text{ mm Hg}$).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -70 (m, ClCF_2 , 2F) ; -115 et -118 (m, CFCl , 1F).

Exemple 10

Synthèse du 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-chlorure de sulfonyl

Dans les mêmes conditions expérimentales qu'à l'exemple 9, 91,0 g (0,265 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont ajoutés goutte à goutte à 40°C dans un tricol contenant 100,1 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 82,0 g de NaHCO_3 , 250 ml d'eau et 150 ml d'acétonitrile. Les mêmes procédés et traitements qu'à l'exemple 9 sont utilisés puis la chloration est également réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 9. Le chlorure de sulfonyl, soit le 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-chlorure de sulfonyl, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 41-44^\circ\text{C} / 22\text{ mm Hg}$).

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (système AB, CH_2 , 2H).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-96 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16 \text{ Hz}$, CH_2CF_2 , 2F) ; -118 à -122 (m, CFCl , 1F).

Exemple 11

5 Synthèse du 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoro-pentane-2-chlorure de sulfonyle

Comme précédemment, 90,2 g (0,210 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 79,2 g de
10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 65,1 g de NaHCO_3 , 200 ml d'eau et 120 ml d'acétonitrile. Après le même traitement, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 48\text{-}51 \text{ °C} / 23 \text{ mm Hg}$) avec un rendement de 68 %. Le chlorure de sulfonyle, soit le 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropentane-2-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

15

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-110 à -114 (m, CF_2CF , 2F) ; -116 à -121 (m, CFCl , 1F) ;
-195 (m, CF, 1F).

20 Exemple 12

Synthèse du 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-butane-1-chlorure de sulfonyle

Comme précédemment, 83,1 g (0,210 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCII}$ sont
25 ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 80,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 65,0 g de NaHCO_3 , 200 ml d'eau et 120 ml d'acétonitrile. Après réaction puis même traitement, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 162\text{-}166 \text{ °C} / 22 \text{ mm Hg}$) obtenu avec un rendement de 65 % après distillation. Le chlorure de sulfonyle, soit le 1,3,4-trichloro-

1,2,2,3,4,4-hexafluorobutane-1-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -105 à -110 (m, CF_2 central, 2F) ; -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ; -132 (m, CFCISO_2Cl , 1F).

Exemple 13

Synthèse du 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoro-heptane-2-chlorure de sulfonyle

10

De même qu'à l'exemple précédent, 47,1 g (0,095 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 36,2 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 30,1 g de NaHCO_3 , 90 ml d'eau et 53 ml d'acétonitrile. Après réaction et traitement, la chloration est réalisée produisant, après purification et distillation, un liquide ($T_{\text{Eb}} = 55-59$ °C / 0,1 mm Hg) obtenu avec 69 % de rendement. Le chlorure de sulfonyle, soit le 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoroheptane-2-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

20 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ; -110 (m, CF_2CH_2 , 2F) ; -118 et -122 (m, CFCl , 1F) ; -120 (m, CF_2CF , 2F) ; -195 (m, CF , 1F).

25

Exemple 14

Synthèse du 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoro-heptane-2-chlorure de sulfonyle

À partir du même dispositif expérimental que précédemment, 29,5 g (0,054 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFICF}_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,3 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,2 g de NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction et purification, la chloration est réalisée et conduit à un liquide ($T_{\text{Eb}} = 69-74$ °C / 0,1 mm Hg) obtenu avec 66 % de rendement après distillation. Le chlorure de sulfonyle, soit le 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-chlorure de sulfonyle, présente trois diastéréoisomères.

10

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-115 (m, CFCl central, 1F) ; -116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ;
-120 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCl}$, 2F) ; -125 (m, CF_2CF , 2F) ; -195 (m, CF , 1F).

15 **Exemple 15****Synthèse du 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle**

Comme précédemment, 26,2 g (0,053 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont ajoutés goutte à goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,2 g de NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction, traitement et chloration, le chlorure de sulfonyle correspondant ($T_{\text{Eb}} = 42-45$ °C / 0,2 mm Hg) a été obtenu avec un rendement de 62 % après distillation. Le composé, soit le 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

25

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,3 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -71 (m, CF_3 , 3F) ;
-112 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16,2$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ; -116 à -121 (m, CFCl , 1F) ;
-125 (m, CF_2 central, 2F) ; -182 (m, CF, 1F).

5 Exemple 16

Synthèse du 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que celles des exemples précédents, 24,5 g
10 (0,054 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{I}$ sont additionnés goutte à
goutte à 40 °C dans un tricol contenant 20,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 16,1 g de
 NaHCO_3 , 50 ml d'eau et 30 ml d'acétonitrile. Après réaction, traitement
et chloration, le chlorure de sulfonyle contenant deux motifs CTFE et un
motif VDF est obtenu ($T_{\text{Eb}} = 53\text{-}56$ °C / 0,3 mm Hg) avec un rendement
15 de 65 % après distillation. Le produit, soit le 3,5,6-trichloro-
1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-chlorure de sulfonyle présente deux
diastéréoisomères.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : -68 (m, ClCF_2 , 2F) ; -110 (m, CFCICH_2 , 1F) ;
-112 (t, $^3J_{\text{HF}} = 15,9$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ; -116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ;
-120 (m, CF_2 central, 2F).

25 Exemple 17

Synthèse du 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle

71,2 g (0,285 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCISO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte
dans un tricol équipé d'un réfrigérant (surmonté d'une garde à actigel) et

d'une arrivée d'azote sec, et contenant 250 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé et sec et 100,2 g de fluorure de potassium activé fortement agités. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 12 heures sous agitation vigoureuse et, après filtration et traitement, le brut
5 est distillé. Le fluorure de sulfonyle, soit le 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu ($T_{\text{Eb}} = 85-87\text{ °C} / 760\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 83 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ;
10 -72 (système AB, ClCF_2 , 2F) ; -115 (t, $^3J_{\text{FF}} = 15\text{ Hz}$, CFCl , 1F).

Exemple 18

Synthèse du 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle

15

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 17, 15,0 g (0,048 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte dans un tricol contenant 42 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 16,7 g (0,287 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
20 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 35-37\text{ °C} / 32\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 80 %.

25 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-116 à -122 (m, CFCl , 1F) ; -117 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16,2\text{ Hz}$, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$).

Exemple 19**Synthèse du 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoro-pentane-2-fluorure de sulfonyle**

- 5 En utilisant le même protocole expérimental que celui décrit à l'exemple 17, 18,2 g (0,045 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont ajoutés goutte à goutte dans un tricol contenant 40 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 15,8 g (0,273 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 12 heures. Après filtration et traitement, le
- 10 fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 4,5-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropentane-2-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 43-45\text{ °C} / 25\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 82 %.

- RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45(s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
- 15 -71 (m, CF_3 , 3F) ; -110 à -114 (m, CF_2CF , 2F) ;
-116 à -121 (m, CFCl , 1F) ; -197(m, CF, 1F).

Exemple 20

- 20 **Synthèse du 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluoro-butane-1-fluorure de sulfonyle**

- Comme précédemment, 17,8 g (0,048 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCISO}_2\text{Cl}$ sont additionnés progressivement à un mélange constitué de 42,2 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 16,9 g (0,29 mol) de fluorure de
- 25 potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 12 heures sous forte agitation. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant, soit le 1,3,4-trichloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle, est distillé ($T_{\text{Eb}} = 61-63\text{ °C} / 23\text{ mm Hg}$) avec un rendement de 85 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-105 à -110 (m, CF_2 central, 2F) ; -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ;
-135 (m, CFClSO_2F , 1F).

5 Exemple 21

Synthèse du 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que précédemment, 16,2 g (0,034 mol) de
10 $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte dans
un tricol contenant 30 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 12,1 g
(0,209 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle
correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 53\text{-}55$ °C / 20 mm Hg) avec un rendement
15 de 83 %. Le composé, soit le 6,7-dichloro-1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-
undécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle, présente deux
diastéréoisomères.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,1 (m, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -110 (m, CF_2CH_2 , 2F) ; -118 et -122 (m, CFCl , 1F) ;
-120 (m, CF_2CF , 2F) ; -197 (m, CF , 1F).

25 Exemple 22

Synthèse du 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle

Selon le même dispositif expérimental qu'à l'exemple 17, 13,7 g (0,026 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{Cl}$ sont lentement ajoutés, sous forte agitation, à un mélange constitué de 23 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé et de 9,2 g (0,159 mol) de fluorure de potassium, chauffés à 80 °C pendant 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 110-114$ °C / 19 mm Hg) avec un rendement de 79 %. Le produit, soit le 4,6,7-trichloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluoroheptane-2-fluorure de sulfonyle, présente trois diastéréoisomères.

10

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -115 (m, CFCl central, 1F) ;
-116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -120 (m, $\text{CFCICF}_2\text{CFCl}$, 2F) ;
-125 (m, CF_2CF , 2F) ; -197 (m, CF, 1F).

15

Exemple 23

Synthèse du 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle

20 Dans les mêmes conditions que précédemment, 15,5 g (0,033 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont additionnés goutte à goutte à un mélange composé de 29 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 11,6 g (0,200 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant 14 heures, sous forte agitation. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 57-60$ °C / 21 mm Hg) avec un rendement de 85 %. Le composé, soit le 5,6-dichloro-3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

25

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,2 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-71 (m, CF_3 , 3F) ; -114 (t, $^3J_{\text{HF}} = 16,3$ Hz, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, 2F) ;
5 -116 à -121 (m, CFCl , 1F) ; -125 (m, CF_2 central, 2F) ; -182 (m, CF, 1F).

Exemple 24

Synthèse du 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle

10

Dans les mêmes conditions que précédemment, 15,6 g (0,036 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ sont lentement additionnés dans un tricol contenant 32 ml de sulfolane cyclique fraîchement distillé, 12,7 g (0,218 mol) de fluorure de potassium activé, chauffé à 80 °C pendant
15 12 heures. Après filtration et traitement, le fluorure de sulfonyle correspondant est distillé ($T_{\text{Eb}} = 72-74$ °C / 21 mm Hg) avec un rendement de 85 %. Le produit, soit le 3,5,6-trichloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohexane-1-fluorure de sulfonyle, présente deux diastéréoisomères.

20

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +48 (s, SO_2F , 1F) ; -68 (m, ClCF_2 , 2F) ;
-110 (m, CFCICH_2 , 1F) ; -114 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ;
25 -116 à -121 (m, ClCF_2CFCl , 1F) ; -120 (m, CF_2 central, 2F).

Exemple 25

Synthèse du trifluorovinyl fluorure de sulfonyle

Un ballon à trois tubulures équipé d'un système de distillation (colonne vigreux, réfrigérant et trois ballons récepteurs situés dans de la glace), d'une ampoule de coulée et d'une arrivée d'azote, contient 31,2 g (0,477 mol) de zinc activé par un mélange constitué de 1,40 g d'acide acétique et de 1,40 g d'anhydride acétique dans 85 ml de DMF anhydre. Le mélange est chauffé à 110 °C dans lequel sont ajoutés goutte à goutte, à cette température, 48,6 g (0,207 mol) de 1,2-dichlorotrifluoroéthane-1-fluorure de sulfonyle. Le trifluorovinyl fluorure de sulfonyle se distille ($T_{Eb} = 52\text{ °C} / 760\text{ mm Hg}$) au fur et à mesure de sa formation. Le rendement est de 63 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +53 (s, SO_2F , 1F) ; -91 (dd, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3\text{ Hz}$, Fa , 1F) ; -106,2 (dd, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,3\text{ Hz}$, Fb , 1F) ; -165,3 (dd, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5\text{ Hz}$, Fc , 1F).

Exemple 26

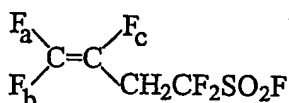
Synthèse du 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle ($\text{M}_1\text{FSO}_2\text{F}$)

Un tricol équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote contient un barreau aimanté, 11,07 g (0,169 mol) de zinc activé par un mélange constitué de 1,0 g d'acide acétique et 1,0 g d'anhydride acétique, et 50 ml de DMF anhydre. Après avoir chauffé le mélange jusqu'à 90 °C, 22,0 g (0,074 mol) de 3,4-dichloro-1,1,3,4,4-pentafluorobutane-1-fluorure de sulfonyle y sont ajoutés goutte à goutte, sous forte agitation. Après addition totale, le milieu réactionnel est laissé agité, à 90 °C pendant 5 heures. Après réaction et refroidissement, l'excès de zinc est filtré puis le brut réactionnel additionné de 50 ml de chloroforme est lavé à l'eau acide (HCl 20 %) trois fois, neutralisé avec NaHCO_3 puis lavé à l'eau et

enfin séché sur Na_2SO_4 . Après filtration et évaporation du chloroforme, le 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle est distillé ($T_{\text{Eb}} = 48-52^\circ\text{C} / 20\text{ mm Hg}$). Le rendement est de 66 %.

- 5 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 2,95 (ddt, $^3J_{\text{HF}} = 15,3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 12,1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 3,5\text{ Hz}$).

- RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -102,4 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ;
 -106,5 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 88,8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 33,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaH}} = 2,3\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;
 10 -125,8 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 88,8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 113,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbH}} = 3,7\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;
 -175,2 (ddt, $^3J_{\text{FcFb}} = 114,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFa}} = 33,1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcH}} = 22,3\text{ Hz}$, F_c , 1F).



15 Exemple 27

Synthèse du 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle ($\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$)

- Dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'exemple 26,
 20 25,1 g (0,065 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnées
 goutte à goutte dans 9,78 g (0,149 mol) de zinc activé fortement agités
 dans 50 ml de DMF anhydre. Après addition complète, réaction et
 traitement, le monomère trifluorovinyle fluorure de sulfonyle est
 distillé ($T_{\text{Eb}} = 50-53^\circ\text{C} / 23\text{ mm Hg}$). Ce composé, soit le
 25 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle, est obtenu
 suivant un rendement de 58 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -76,3 (m, CF_3 , 3F) ;
 -92,1 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,2$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,5$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,0$ Hz, Fa, 1F) ;
 -105,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,5$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,5$ Hz, $^4J_{\text{FbF}} = 27,8$ Hz, Fb, 1F) ;
 -118,2 (m, CF_2 , 2F) ; -189,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,8$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,2$ Hz,
 5 $^3J_{\text{FcF}} = 14,2$ Hz, Fc, 1F) ; -205,1 (m, CF, 1F).

Exemple 28

Synthèse du 1-chloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle

10

Selon le même dispositif qu'utilisé à l'exemple 26, 16,1 g (0,046 mol) $\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{ClCF}_2\text{CFC}\text{ClSO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 6,85 g (0,105 mol) de zinc activé dans 40 ml de DMF anhydre. Après réaction et traitement, le monomère chlorofluoré à extrémité fluorure de sulfonyle est
 15 distillé ($T_{\text{Eb}} = 62-68$ °C / 22 mm Hg). Ce produit, soit le 1-chloro-1,2,2,3,4,4-hexafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 62 %.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ;
 20 -76 à -78 (partie X du système ABX, CFCl) ;
 -92,4 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 48,8$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 38,6$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 5,9$ Hz, Fa, 1F) ;
 -115 à -120 (système AB complexe, $^4J_{\text{FFa}} = 6,0$ Hz, $^3J_{\text{FFb}} = 27,2$ Hz) ;
 -104,9 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,2$ Hz, $^4J_{\text{FbF}} = 27,4$ Hz, Fb, 1F) ;
 -188,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 38,7$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,4$ Hz, $^3J_{\text{FcF}} = 14,5$ Hz).

25

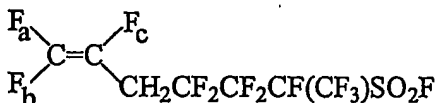
Exemple 29

Synthèse du 1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour l'exemple 26, 15,1 g (0,033 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 5,02 g (0,077 mol) de zinc activé fortement agités dans 35 ml de DMF anhydre. Après réaction et traitement, le monomère contenant un motif VDF et un motif HFP à extrémité fluorure de sulfonyle est distillé ($T_{\text{Eb}} = 49-53^\circ\text{C} / 21\text{ mm Hg}$). Ce monomère, soit le 1,1,1,2,3,3,4,4,6,7,7-undécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 61 %.

10 RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,1 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -75,9 (m, CF_3 , 3F) ;
 -105,9 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 87,9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 33,0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaH}} = 2,2\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;
 -110,2 (m, CH_2CF_2 , 2F) ; -120,6 (m, CF_2CF , 2F) ;
 15 -125,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 88,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 113,9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbH}} = 3,5\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;
 -175,7 (ddt, $^3J_{\text{FcFb}} = 114,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcFa}} = 33,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcH}} = 22,4\text{ Hz}$, F_c , 1H) ;
 -204,5 (m, CF, 1F).



20

Exemple 30

Synthèse du 4-chloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodéca-fluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle

25 Selon le même dispositif expérimental qu'utilisé à l'exemple 26, 10,0 g (0,020 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 3,00 g (0,046 mol) de zinc activé et 30 ml de DMF

anhydre. Après réaction et traitement, le monomère à extrémité fluorure de sulfonyle contenant un motif CTFE et un motif HFP est distillé ($T_{\text{Eb}} = 66-68\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ mm Hg}$). Ce composé, soit le 4-chloro-1,1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-dodécafluorohept-6-ène-2-fluorure de sulfonyle, est
 5 obtenu avec un rendement de 59 % et présente deux diastéréoisomères.

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -76,2 (m, CF_3 , 3F) ;
 -91,9 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FaF}} = 5,9\text{ Hz}$, F_a , 1F) ;
 -105,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FbF}} = 27,5\text{ Hz}$, F_b , 1F) ;
 10 -108 à -110 (système complexe, $^4J_{\text{FFa}} = 5,9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FFb}} = 27,4\text{ Hz}$,
 $^3J_{\text{FFc}} = 14,3\text{ Hz}$, CF_2CFCI , 2F) ; -110 à -118 (m, CF_2CF , 2F) ;
 -120 à -125 (m, CFCl , 1F) ; -190,2 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,5\text{ Hz}$,
 $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FcF}} = 14,2\text{ Hz}$, F_c , 1F) ; -205,3 (m, CF , 1F).

15 Exemple 31

Synthèse du 3-trifluorométhyl-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle

Dans les mêmes conditions que précédemment, 12,2 g (0,027 mol) de
 20 $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sont ajoutés lentement à 4,05 g
 (0,062 mol) de zinc activé par un mélange d'acide acétique et d'anhydride
 acétique dans 30 ml de DMF anhydre. Après filtration et traitement le
 monomère à extrémité fluorure de sulfonyle correspondant est distillé
 ($T_{\text{Eb}} = 81-84\text{ }^{\circ}\text{C} / 22\text{ mm Hg}$). Ce produit, soit le 3-trifluorométhyl-
 25 1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu
 suivant un rendement de 53 %.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,2 (m, CH_2).

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ; -73,9 (m, CF_3 , 3F) ;
 -89,8 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,2$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,1$ Hz, F_a , 1F) ;
 -96,8 (m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 2F) ; -105,7 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,2$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,4$ Hz,
 $^4J_{\text{FbF}} = 27,3$ Hz, F_b , 1F) ; -119,2 (m, CF_2 , 2F) ; -182,2 (m, CF, 1F) ;
 5 -189,9 (ddt, $^3J_{\text{FcFa}} = 39,4$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,5$ Hz, $^3J_{\text{FcF}} = 14,3$ Hz, F_c , 1F).

Exemple 32

Synthèse du 3-chloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle

10

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans l'exemple 26, 13,05 g (0,031 mol) de $\text{ClCF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sont additionnés goutte à goutte dans 4,75 g (0,072 mol) de zinc activé dans 30 ml de DMF anhydre. Après addition, réaction et traitement, le
 15 monomère formé est distillé ($T_{\text{Eb}} = 82-86$ °C / 22 mm Hg). Ce composé, soit le 3-chloro-1,1,3,4,4,5,6,6-octafluorohex-5-ène-1-fluorure de sulfonyle, est obtenu avec un rendement de 63 %.

RMN du ^1H (CDCl_3) δ : 3,4 (système AB, CH_2).

20

RMN du ^{19}F (CDCl_3) δ : +45 (s, SO_2F , 1F) ;
 -91,1 (ddt, $^2J_{\text{FaFb}} = 48,8$ Hz, $^3J_{\text{FaFc}} = 39,3$ Hz, $^4J_{\text{FaF}} = 6,0$ Hz, F_a , 1F) ;
 -96,2 (m, CH_2CF_2 , 2F) ; -106,2 (ddt, $^2J_{\text{FbFa}} = 49,0$ Hz, $^3J_{\text{FbFc}} = 118,2$ Hz,
 $^4J_{\text{FbF}} = 27,2$ Hz, F_b , 1F) ; -115 à -120 (m, CF_2CFCl , 2F) ;
 25 -118 à -122 (m, CFCl , 1F) ; -190,2 ($^3J_{\text{FcFa}} = 39,5$ Hz, $^3J_{\text{FcFb}} = 118,4$ Hz,
 $^3J_{\text{FcF}} = 14,2$ Hz, F_c , 1F).

Exemples 33-36

Copolymérisations radicalaires VDF / $F_2C=CFCH_2CF_2SO_2F$ (M_1FSO_2F) et VDF / HFP / $CF_2=CFCH_2CF_2SO_2F$ (M_1FSO_2F)

Dans un réacteur en Hastelloy de 160 ml, équipé de deux vannes, d'un
5 disque de sécurité et d'un manomètre, sont introduits 12,8 g (0,056 mol)
de $CF_2=CFCH_2CF_2SO_2F$ (M_1FSO_2F), 0,61 g (0,0026 mol) de
peroxypivalate de tertiobutyle et 55,0 g d'acétonitrile (exemple 34,
tableau 1). Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi à -80 °C, puis
sont introduits 13,3 g (0,208 mole) de fluorure de vinylidène (VDF). Le
10 réacteur est laissé revenir à température ambiante, puis il est chauffé à
75 °C dans un bain d'huile pendant 15 heures. Après refroidissement à
température ambiante puis dans la glace, le réacteur est dégazé.
L'acétonitrile est partiellement évaporée, puis le copolymère est précipité
par addition lente, en goutte à goutte, dans 200 ml de pentane froid
15 fortement agité. Le copolymère colle aux parois de l'erlenmeyer et après
décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids
constant, 9,9 g de produit très visqueux orangé sont obtenus. Le
rendement est de 38 %. Les déplacements chimiques des groupements
fluorés des copolymères et terpolymères ainsi obtenus (tableau 3) ont été
20 déterminés sans ambiguïté à partir de tous les monomères et polymères
obtenus dont les détails expérimentaux et les résultats sont donnés dans le
tableau 1 et en partie expérimentale.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC), au moyen d'un appareil
25 Perkin Elmer Pyris 1 étalonné à l'indium et à l'octadécane, à partir d'un
échantillon de copolymère d'environ 15 mg, a été réalisée par trois cycles
de chauffe de -100 °C à +165 °C (à 40 puis 20 °C / min) / refroidissement
de +165 °C à -100 °C (à 320 °C / min). Les résultats sur les copolymères
ont conduit à la mise en évidence d'une seule température de transition

vitreuse (T_g) correspondant au point d'inflexion du saut enthalpique. Les deuxième et troisième cycles ont donné des valeurs de T_g reproductibles. Dans le cas de l'exemple 34, la T_g du copolymère est de $-24,2^\circ\text{C}$.

- 5 Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareillage TGA 51-133, Texas Instruments, sous air, avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} / \text{min}$. Pour l'exemple 34, une perte de 5 % du copolymère sous air est observée à partir de 294°C .

10 Exemples 37-39

Synthèse d'élastomères fluorosulfonés par copolymérisations radicalaires VDF / HFP / $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$ ($\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$)

- Comme dans le cas des exemples 37-39 (tableau 1), nous avons utilisé un
- 15 réacteur en Hastelloy de 160 ml (identique à celui utilisé lors des exemples 33-36) dans lequel sont introduits 8,2 g (0,026 mol) de $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$, 0,22 g (0,0015 mol) de peroxyde de tertibutyle et 45,2 g d'acétonitrile. Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi à -80°C , puis sont introduits successivement 13,4 g (0,089 mol)
- 20 d'hexafluoropropène (HFP) puis 15,2 g (0,238 mol) de fluorure de vinylidène (VDF). On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 140°C pendant une période de 18 heures au cours de laquelle la pression passe par un maximum de 32 bars puis chute jusqu'à 17 bars. Après refroidissement dans de la glace, le réacteur est dégazé et
- 25 14,5 g de VDF et d'HFP n'ayant pas réagi ont été relargués (le taux de conversion de monomères gazeux est de 49 %). La caractérisation par RMN du ^{19}F du brut réactionnel montre que 61 % du monomère sulfoné a réagi (la présence du signal caractéristique centré à -205 ppm fait état de la présence du monomère $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ n'ayant pas totalement réagi).

L'acétonitrile est partiellement évaporée puis, comme dans l'exemple précédent, le copolymère est précipité par addition lente, en goutte à goutte, dans 300 ml de pentane froid fortement agité. Après décantation, séparation et séchage sous vide à 80 °C jusqu'à poids constant, on obtient

5 22,4 g de produit très visqueux orangé. Le rendement massique est de 55 %. Le spectre RMN du ^{19}F permet de connaître sans ambiguïté les pourcentages molaires des trois comonomères à partir des signaux caractéristiques des différents groupements fluorés contenus dans les motifs constitutifs de VDF (73,5 %) ; de $\text{M}_2\text{FSO}_2\text{F}$ (4,8 %) et d'HFP

10 (21,7 %) (tableau 4). L'analyse calorimétrique (DSC) a montré l'absence de pic attribué à une fusion mais la présence d'un saut enthalpique attribué à une unique température de transition vitreuse ($T_g = -20$ °C). L'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sous air à 10 °C / min a montré que ce copolymère perdait environ 5 % de sa masse à 301 °C. Les détails

15 expérimentaux et les résultats des autres exemples sont résumés dans le tableau 2. L'analyse RMN du ^{19}F caractérisant des différents déplacements chimiques des divers groupements fluorés sont indiqués dans le tableau 4.

20 Commentaires

Cette invention décrit donc notamment la synthèse de nouveaux monomères hautement fluorés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F) contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE, et de leurs

25 copolymères élastomères fluorés à base de comonomères fluorés commerciaux (tels que le VDF, l'HFP ou le CTFE) et éventuellement d'autres alcènes fluorés. L'originalité de cette invention réside sur les faits suivants :

- 1°) la préparation de monomères trifluorovinylés originaux contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F), réactifs en copolymérisation avec des alcènes fluorés commerciaux ou des monomères fluorés fonctionnels ;
5
- 2°) la synthèse d'élastomères fluorés à base de ces monomères perfluorovinylés contenant du VDF, et/ou de l'HFP et à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F), et éventuellement d'autres alcènes fluorés, est réalisée avec le VDF et/ou l'HFP au lieu du tétrafluoroéthylène (TFE), ce dernier étant largement utilisé pour la fabrication d'élastomères fluorés ;
10
- 3°) la synthèse des élastomères fluorés dont il est question dans cette invention ne nécessite pas l'utilisation de monomères porteurs de groupements siloxanes, ces derniers contribuant généralement à une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) ;
15
- 4°) les élastomères fluorés réticulables obtenus par la présente invention sont de composition minoritaire en monomères trifluorovinylés à extrémité fluorure de sulfonyle (MFSO_2F) contenant du VDF, et/ou de l'HFP, et/ou du CTFE, de structure $\text{F}_2\text{C}=\text{CFW}(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_x(\text{C}_3\text{F}_6)_y(\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl})_z\text{SO}_2\text{F}$ où W représente un atome d'oxygène ou aucun atome ; x étant un nombre entier naturel compris entre 0 et 10 inclus ; y = 0 ou 1 et z = 0 ou 1, et majoritaire en VDF ;
20
25
- 5°) les élastomères fluorosulfonés synthétisés par ladite invention présentent de très faibles températures de transition vitreuse (T_g),

ces élastomères pouvant ainsi trouver des applications dans le domaine de la plasturgie (« aid processing » ou agents de mise en œuvre), ou d'autres industries de pointe (aérospatiale, électronique ou industries automobiles, pétrolière, de transport de fluides corrosifs, acides ou très froids tels que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène liquides) et comme matériaux du secteur de l'énergie (par exemple des membranes de piles à combustible alimentées notamment à l'hydrogène ou au méthanol). De plus, des joints de haute résistance thermique peuvent être préparés à partir de ces élastomères ; et

6°) les élastomères fluorosulfonés sont facilement réticulables avec des hexaméthylsilazanes; cette réticulation améliore de façon significative les propriétés de résistance à l'oxydation et aux solvants, aux hydrocarbures, aux carburants, aux acides, aux bases et aux milieux agressifs.

Parmi les avantages reliés à la présente invention ont peut notamment mentionner :

20

1°) la préparation de monomères trifluorovinylés originaux à extrémité fluorure de sulfonyle contenant du VDF ou de l'HFP par voie synthétique simple (à partir de mono-addition radicalaire d'agents de transfert commerciaux ou de synthèse sur le CTFE, le VDF ou l'HFP ou par (co)télomérisation de ces alcènes fluorés) ; ces monomères fluorosulfonés ne contiennent pas de pont éther ;

25

2°) lesdits monomères fluorosulfonés sont réactifs en copolymérisation ;

- 3°) le procédé de copolymérisation est réalisé en mode de fonctionnement en cuvette (type « batch ») ;
- 5 4°) le procédé dont il est question dans cette invention s'effectue en solution et utilise des solvants organiques classiques, facilement disponibles dans le commerce ;
- 10 5°) le procédé de ladite invention consiste en une polymérisation radicalaire en présence d'amorceurs classiques, facilement disponibles commercialement ;
- 6°) le tétrafluoroéthylène (TFE) n'est pas utilisé dans cette invention ;
- 15 7°) l'oléfine fluorée qui entre dans la composition des élastomères fluorés préparés par ladite invention est le fluorure de vinylidène (VDF) ; celle-ci est nettement moins coûteuse et beaucoup moins dangereuse à manipuler que le TFE et confère aux élastomères obtenus une bonne résistance à l'oxydation, aux agents chimiques,
- 20 aux solvants polaires et au pétrole et une diminution appréciable de la température de transition vitreuse (T_g) ;
- 8°) les élastomères fluorés dont il est question dans ladite invention sont préparés à partir des monomères originaux précités au point
- 25 1°) dont leur copolymérisation avec le VDF et leur terpolymérisation avec le VDF et l'HFP n'ont jamais fait l'objet de travaux décrits dans la littérature. De plus, ces monomères sulfonés par le biais de leur fonction fluorure de sulfonyle, permettent de

créer des sites de réticulation (par exemple de type sulfonimide)
dans ces élastomères ;

9°) les élastomères fluorés obtenus par ce procédé présentent de très
5 faibles températures de transition vitreuse, celles-ci étant
préférentiellement inférieures à -20 °C ; et

10°) ces copolymères fluorosulfonés peuvent être facilement réticulés au
moyen d'hexaméthylsilazane, conduisant ainsi à des matériaux
10 stables, inertes et insolubles dans tous solvants, hydrocarbures ou
acides forts.

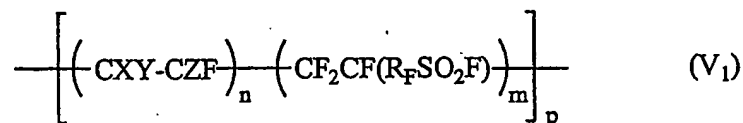
Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre
spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications
15 peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à
couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente
invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute
variation de la présente description qui deviendra connue ou
conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la
20 présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels
mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule

V₁ :

5



dans laquelle : X, Y et Z désignent un atome d'hydrogène ou de fluor ou un groupement CF₃ ;

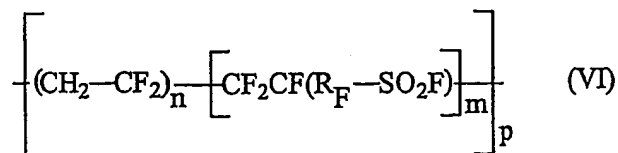
10

n, m et p représentant indépendamment des nombres entiers naturels qui sont préférentiellement compris pour n entre 1 et 20 pour m entre 1 et 10 et pour p entre 5 et 400; et

15

R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

20 2. Copolymères statistiques fluorofonctionnels selon la revendication 1 répondant à la formule VI :



dans laquelle : n , m et p sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 1 et 20 pour n , entre 1 et 10 pour m et entre 5 et 400 pour p ;

5 et dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

10 3. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 1 ou 2, dans lesquels n est compris entre 3 et 10.

4. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquels m est compris entre 1 et 5.

15

5. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquels p est compris entre 10 et 300.

20

6. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant de 68 à 96 % en mole de fluorure de vinylidène.

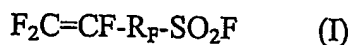
25

7. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant de 4 à 32 % en mole de monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.

8. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 7, dans lesquels les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à

extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère 1,1,3,4,4-pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

9. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 7, dans lesquels
 5 les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère 1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.
10. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des
 10 revendications 1 à 9, comprenant la réaction d'un composé de formule I :

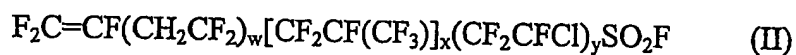


- 15 dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ;

- 20 avec un composé répondant à la formule V :

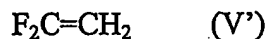


11. Procédé de préparation des copolymères selon la revendication 10,
 25 dans lequel le composé I est de formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

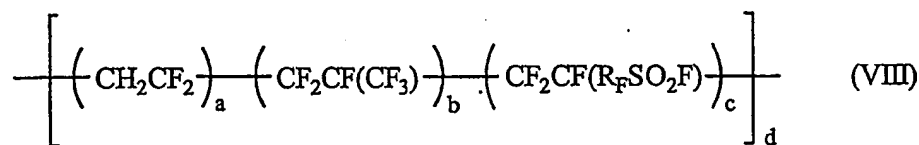
12. Procédé de préparation d'un copolymère selon la revendication 2, comprenant la réaction d'un composé répondant à la formule V' :



avec un composé répondant à la formule I telle que définie dans la revendication 10 ou 11.

15

13. Copolymères statistiques fluorofonctionnels répondant à la formule VIII :



20

dans laquelle : a, b, c et d représentant indépendamment des nombres entiers naturels, tels que le rapport a/b varie de 1 à 15, le rapport a/c varie de 1 à 25 et d varie de 10 à 400 ;

25

et dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure

de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène.

14. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 13, dans
5 lesquels le rapport a/b varie de 2 à 10.
15. Copolymères fluorofonctionnels selon la revendication 13 ou 14,
 dans lesquels le rapport a/c varie de 2 à 15.
- 10 16. Copolymères fluorofonctionnels selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 15, dans lesquels d varie de 25 à 250.
- 15 17. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 16 contenant de 54 à 87 % en mole de fluorure
 de vinylidène.
18. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 17 contenant de 11 à 34 % en mole
 d'hexafluoropropène.
- 20 19. Copolymères fluorosulfonés selon l'une quelconque des
 revendications 13 à 18 contenant de 2 à 12 % en mole de monomère
 trifluorovinyle hautement fluoré à extrémité fluorure de sulfonyle.
- 25 20. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 19 dans lesquels
 les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à
 extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère 1,1,3,4,4-
 pentafluorobut-3-ène-1-fluorure de sulfonyle.

21. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 20, caractérisés en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements fluorés suivants :

- 5 -SO₂F ;
- CF₂CF(CF₃)- ;
- tBuO-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂- ;
- 10 -CF₂CF(R_F)-CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CF(R_F)- ;
- 15 -CH₂CF₂SO₂F ;
- CH₂CF₂-CH₂CF₂-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CH₂-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂- ;
- CF₂CF(R_F-SO₂F)-CF₂CF(CF₃)-CH₂CF₂- ;
- 20 -CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(R_FSO₂F)-CF₂CH₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CH₂CF₂SO₂F)-CH₂CF₂- ;
- CH₂CF₂-CF₂CF(CF₃)- ;

25 associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ¹⁹F, suivants :

- +45 ;
- 70 à -75 ;
- 30 -83 ;

-91 ;
-92 ;
-93 ;
-95 ;
5 -105 ;
-108 ;
-110 ;
-112 ;
-113 ;
10 -116 ;
-120 ;
-121 ;
-122 ;
-127 ;
15 -161 à -165 ; et
-180 à -185.

22. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 19 dans lesquels
les motifs du monomère trifluorovinyle hautement fluoré à
20 extrémité fluorure de sulfonyle proviennent du monomère
1,1,1,2,3,3,4,5,5-nonafluoropent-4-ène-2-fluorure de sulfonyle.

23. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 22, caractérisés
en ce qu'ils possèdent les fonctions chimiques ou groupements
25 fluorés suivants :

-SO₂F ;
-CF₂CF(CF₃)- ;
-CF₂CF(CF₃)SO₂F ;
30 tBuO-CF₂CH₂- ;

- $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$ et $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
5 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
10 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$;
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;
 $-\text{CF}_2\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}]-\text{CH}_2\text{CF}_2-$;

15 associés respectivement avec des déplacements chimiques, exprimés en ppm, en RMN du ^{19}F , suivants :

- +45 ;
-70 à -75 ;
20 -75 à -77 ;
-83 ;
-91 ;
-95 ;
-108 ;
25 -110 ;
-113 ;
-116 ;
-120 ;
-122 ;
30 -125 ;
-127 ;

-180 ;
-182 ; et
-205.

- 5 24. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 23 ou tels qu'obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisés en ce qu'ils sont des élastomères fluorosulfonés réticulables.
- 10 25. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 24 ou tels qu'obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, présentant de basses températures de transition vitreuse (T_g).
- 15 26. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 25 présentant une température de transition vitreuse, mesurées selon la norme ASTM E-1356-98, qui est inférieure à 0 °C.
- 20 27. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 26 présentant une température de transition vitreuse comprise entre -30 et -5 °C, bornes comprises.
- 25 28. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 27 présentant une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C.
29. Copolymères fluorosulfonés tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 13 à 28 ou tels qu'obtenus par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisés en ce qu'ils présentent une thermostabilité, mesurée par

analyse thermogravimétrique (« TGA »), jusqu'à 380 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

- 5 30. Copolymères fluorosulfonés selon la revendication 29 caractérisés en ce qu'ils présentent une thermostabilité, mesurée par analyse thermogravimétrique (« TGA »), jusqu'à 315 °C sous air à 10 °C par minute, valeur de température à laquelle une perte de masse de 5 % est mesurée.

10

31. Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 13 à 30, comprenant la réaction :

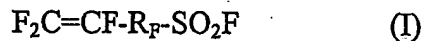
d'un composé répondant à la formule V' :

15



avec un composé de formule I :

20



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis dans le groupe constitué par les motifs fluorure de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène ; et

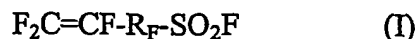
25

avec un composé répondant à la formule VII :



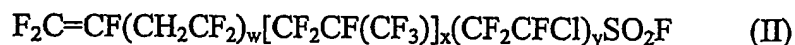
32. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31, réalisé en cuvée (en « batch »).
- 5 33. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, 31 et 32, réalisé en émulsion, en micro-émulsion, en suspension ou en solution.
- 10 34. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 33, amorcé en présence d'au moins un amorceur radicalaire organique ou en présence d'au moins un persulfate.
- 15 35. Procédé de copolymérisation selon la revendication 34, caractérisé en ce que l'amorceur radicalaire est au moins un peroxyde et/ou au moins un perester.
- 20 36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 35, caractérisé en ce qu'il est réalisé en présence de peroxy-pivalate de t-butyle à une température comprise de préférence entre 70 et 80 °C, plus préférentiellement à une température d'environ 75 °C ou en présence de peroxyde de t-butyle à une température de préférence comprise entre 135 et 145 °C, plus préférentiellement à une température d'environ 140 °C.
- 25 37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 36, pour la préparation de copolymères fluorofonctionnels en présence d'au moins un solvant organique préférentiellement choisi dans le groupe constitué par :

- 5 - les esters de formule $R-COO-R'$ où R et R' sont des groupements hydrogènes ou alkyles pouvant contenir de 1 à 5 atomes de carbone, mais également des groupements hydroxy (OH) ou des groupements éthers OR'' où R'' est un alkyle contenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence $R = H$ ou CH_3 et $R' = CH_3$, C_2H_5 , $i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$; et
 - 10 - les solvants fluorés du type : perfluoro-n-hexane, $n-C_4F_{10}$, perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (FC 75) ; et
 - l'acétone, le 1,2-dichloroéthane, l'isopropanol, le tertiobutanol, l'acétonitrile ou le butyronitrile ; et
 - 15 - par les mélanges correspondants.
38. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que le solvant organique est le perfluoro-n-hexane ou l'acétonitrile.
- 20 39. Procédé de copolymérisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 et 31 à 38, caractérisé en ce que les rapports molaires initiaux $[amorceur]_0 / \Sigma[monomères]_0$ se situent entre 0,1 et 2 %, de préférence entre 0,5 et 1 %, l'expression $[amorceur]_0$ signifie la concentration molaire initiale en amorceur et l'expression
- 25 $\Sigma[monomères]_0$ signifie la concentration initiale totale en monomères.
40. Monomères répondant à la formule I :



dans laquelle : R_F représente un ou plusieurs motifs choisis
dans le groupe constitué par les motifs fluorure
de vinylidène, hexafluoropropène et
chlorotrifluoroéthylène.

41. Monomères selon la revendication 40 répondant à la formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
variant indépendamment entre 0 et 10 pour w,
entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y.

42. Monomères selon la revendication 41, dans lequel les motifs fluorure
de vinylidène, hexafluoropropène et chlorotrifluoroéthylène sont
statistiquement dispersés, c'est-à-dire qu'ils ne se présentent pas sous
forme de blocs.

43. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, dans
lequel w est un nombre entier naturel compris entre 0 et 5 inclus.

44. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 43, dans
lequel x représente 0 ou 1.

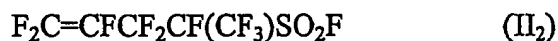
45. Monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 44, dans
lequel y représente 0 ou 1.

46. Monomère selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, répondant à la formule II₁ :



5

47. Monomère selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, répondant à la formule II₂ :



10

48. Procédé pour la préparation des monomères selon l'une quelconque des revendications 40 à 47 par transformation chimique des télomères de formule III :



15

dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 (de préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

20

laquelle transformation chimique étant un procédé comportant au moins deux ou trois des étapes suivantes : sulfonation, chloration et fluoration du groupement d'extrémité $-\text{SO}_2\text{Na}$;

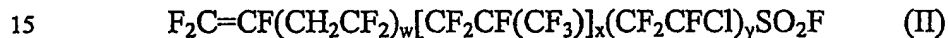
25

en composés de formule IV :



dans laquelle : R_F désigne le groupe
 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_w[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x(\text{CF}_2\text{CFCl})_y$ et où w,
 5 x et y sont des nombres entiers naturels variant
 indépendamment entre 0 et 10 (de préférence
 inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de
 préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre
 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
 10 y ;

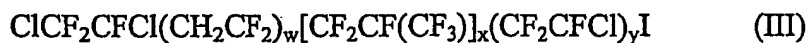
puis par déchloration des télomères fluorosulfonés de formule IV
 ainsi obtenus en composé de formule II :



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
 variant indépendamment entre 0 et 10 (de
 préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre
 20 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour
 x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal
 à 1) pour y.

49. Utilisation des composés de formule III :

25

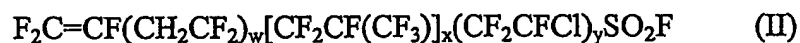


dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels
 variant indépendamment entre 0 et 10 (de

préférence inférieur ou égal à 5) pour w, entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour x et entre 0 et 5 (de préférence inférieur ou égal à 1) pour y.

5

comme composés précurseurs pour l'obtention de composés répondant à la formule II :

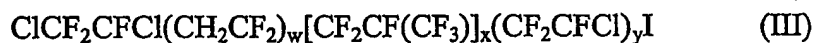


10

dans laquelle : w, x et y ont les mêmes significations que dans la formule III.

50. Télomères répondant à la formule III :

15



dans laquelle : w, x et y sont des nombres entiers naturels variant indépendamment entre 0 et 10 pour w, entre 0 et 5 pour x et entre 0 et 5 pour y.

20

51. Télomères selon la revendication 50 dans lesquels w représente un nombre entier naturel compris entre 0 et 5.

25 52. Télomères selon la revendication 50 ou 51, dans lesquels x représente 0 ou 1.

53. Télomères selon l'une quelconque des revendications 50 à 52, dans lesquels y représente 0 ou 1.

54. Télomère selon l'une quelconque des revendications 50 à 53, répondant à la formule III₁ :



55. Télomère selon l'une quelconque des revendications 50 à 53, répondant à la formule III₂ :



56. Procédé de synthèse des télomères de formules III, III₁ et III₂ tels que définies dans l'une quelconque des revendications 50 à 55 par télomérisation ou par cotélomérisation par étapes du fluorure de vinylidène et/ou de l'hexafluoropropène et/ou du chlorotrifluoroéthylène avec le ClCF₂CFCII.
- 15

57. Procédé de réticulation des groupements fluorure de sulfonyle d'un copolymère fluorosulfoné choisi dans la famille des élastomères fluorosulfonés réticulables selon l'une quelconque des revendications 24 à 30, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre deux groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation, le polymère ainsi obtenu étant caractérisé en ce que au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.
- 20
- 25

58. Utilisation des élastomères fluorosulfonés réticulables selon l'une quelconque des revendications 24 à 30 pour la fabrication de

membranes, d'électrolytes polymères, d'ionomères, de membranes pour piles à combustible notamment alimentées à l'hydrogène ou au méthanol; pour l'obtention de joints d'étanchéité et de joints toriques, durites, tuyaux, corps de pompe, diaphragmes, têtes de pistons (trouvant des applications dans les industries aéronautique, pétrolière, automobile, minière, nucléaire) et pour la plasturgie (produits d'aide à la mise en œuvre).

59. Procédé pour la fabrication de membranes de type échangeur d'ions, et préférentiellement de cations, ledit procédé comprenant diverses transformations des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, transformations généralement maîtrisées par la personne du métier, celles-ci étant notamment décrites dans la publication internationale portant le numéro WO 99/38897, et plus spécifiquement aux exemples 1 à 11 de ladite publication.

60. Procédé de préparation d'électrolytes polymères comprenant la transformation d'un ou plusieurs des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 par mise en œuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.

61. Procédé de préparation d'ionomères comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 par mise en œuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.

62. Procédé de préparation de joints (toriques) comprenant la transformation d'un ou de plusieurs des élastomères selon l'une

quelconque des revendications 1 à 39 par mise en oeuvre d'une technique connue de la personne de la technique considérée.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA 02/01010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C309/81 C07C21/18 C08F214/18 C08F214/22 C08F214/24
 C08F214/28 C08F228/00 C08F228/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 041 317 A (HARPER GIBBS HUGH ET AL) 26 June 1962 (1962-06-26) cited in the application page 2, column 4, line 16-24; claims 1,2	41-45
X	M. HAUPTSCHNEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 6248-6253, XP002218974 page 6249, column 2, line 10 page 6252, column 1, line 55	50-53
X	M. HAUPTSCHNEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 80, 1958, pages 846-851, XP002218975 page 847; table 1 page 846, column 2, line 29 - line 31 page 847; table 2	50-54,56
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baeckelmans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CA 02/ 01010

Continuation of Box I.2

Claims nos.: 59-62

The subject matter of Claims 59, 60, 61 and 62 do not fulfill the requirements of PCT Article 6 since it refers to vague and ambiguous characteristics.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CA-02/01010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. HAUPTSCHN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 2549-2553, XP002218976 page 2550, column 2, line 9 - line 11 page 2552, column 2, line 69 -page 2553, column 1, line 5	50-53, 55,56
A	WO 00-24709 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ;DU PONT (US); YANG ZHEN YU (US)) 4 May 2000 (2000-05-04) the whole document	
A	US 4 396 727 A (ISHIGAKI ISAO ET AL) 2 August 1983 (1983-08-02) the whole document	
A	US 3 714 245 A (BECKERBAUER R) 30 January 1973 (1973-01-30) the whole document	
A	US 4 275 225 A (KRESPAN CARL G) 23 June 1981 (1981-06-23) the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 02/01010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3041317	A	26-06-1962	NONE	
WO 0024709	A	04-05-2000	AU 1598700 A BR 9915099 A CA 2342887 A1 CN 1324343 T EP 1124796 A2 JP 2002528433 T WO 0024709 A2	15-05-2000 04-12-2001 04-05-2000 28-11-2001 22-08-2001 03-09-2002 04-05-2000
US 4396727	A	02-08-1983	JP 57085826 A CA 1189018 A1 FR 2494126 A1 GB 2088883 A ,B	28-05-1982 18-06-1985 21-05-1982 16-06-1982
US 3714245	A	30-01-1973	NONE	
US 4275225	A	23-06-1981	AU 532555 B2 AU 5635080 A FR 2451359 A2 GB 2048249 A ,B IL 59256 A IT 1125484 B NZ 193112 A US 4273728 A US 4273729 A US 4292449 A US 4349650 A	06-10-1983 18-09-1980 10-10-1980 10-12-1980 15-06-1983 14-05-1986 23-11-1982 16-06-1981 16-06-1981 29-09-1981 14-09-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/CA 02/01010

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C309/81 C07C21/18 C08F214/18 C08F214/22 C08F214/24
C08F214/28 C08F228/00 C08F228/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3. 041 317 A (HARPER GIBBS HUGH ET AL) 26 juin 1962 (1962-06-26) cité dans la demande page 2, colonne 4, ligne 16-24; revendications 1,2	41-45
X	M. HAUPTSCHIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 6248-6253, XP002218974 page 6249, colonne 2, ligne 10 page 6252, colonne 1, ligne 55 -/-	50-53

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

'Z' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 octobre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baekelmans, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den... de Internationale No.

PCT/CA 02/01010

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	M. HAUPTSCHEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 80, 1958, pages 846-851, XP002218975 page 847; tableau 1 page 846, colonne 2, ligne 29 - ligne 31 page 847; tableau 2	50-54, 56
-X	M. HAUPTSCHEIN ET AL.: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 79, 1957, pages 2549-2553, XP002218976 page 2550, colonne 2, ligne 9 - ligne 11 page 2552, colonne 2, ligne 69 - page 2553, colonne 1, ligne 5	50-53, 55, 56
A	WO 00 24709 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ; DU PONT (US); YANG ZHEN YU (US)) 4 mai 2000 (2000-05-04) le document en entier	
A	US 4 396 727 A (ISHIGAKI ISAO ET AL) 2 août 1983 (1983-08-02) le document en entier	
A	US 3 714 245 A (BECKERBAUER R) 30 janvier 1973 (1973-01-30) le document en entier	
A	US 4 275 225 A (KRESPAN CARL G) 23 juin 1981 (1981-06-23) le document en entier	

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 59-62

L'objet des revendications 59, 60, 61 et 62 ne satisfait pas aux conditions requises par l'article 6 PCT car il se réfère à des caractéristiques vagues et équivoques

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA 02/01010

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n° 59-62
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n°
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtent ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la demande internationale No

PCT/CA 02/01010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3041317	A	26-06-1962	AUCUN	
WO 0024709	A	04-05-2000	AU 1598700 A BR 9915099 A CA 2342887 A1 CN 1324343 T EP 1124796 A2 JP 2002528433 T WO 0024709 A2	15-05-2000 04-12-2001 04-05-2000 28-11-2001 22-08-2001 03-09-2002 04-05-2000
US 4396727	A	02-08-1983	JP 57085826 A CA 1189018 A1 FR 2494126 A1 GB 2088883 A , B	28-05-1982 18-06-1985 21-05-1982 16-06-1982
US 3714245	A	30-01-1973	AUCUN	
US 4275225	A	23-06-1981	AU 532555 B2 AU 5635080 A FR 2451359 A2 GB 2048249 A , B IL 59256 A IT 1125484 B NZ 193112 A US 4273728 A US 4273729 A US 4292449 A US 4349650 A	06-10-1983 18-09-1980 10-10-1980 10-12-1980 15-06-1983 14-05-1986 23-11-1982 16-06-1981 16-06-1981 29-09-1981 14-09-1982